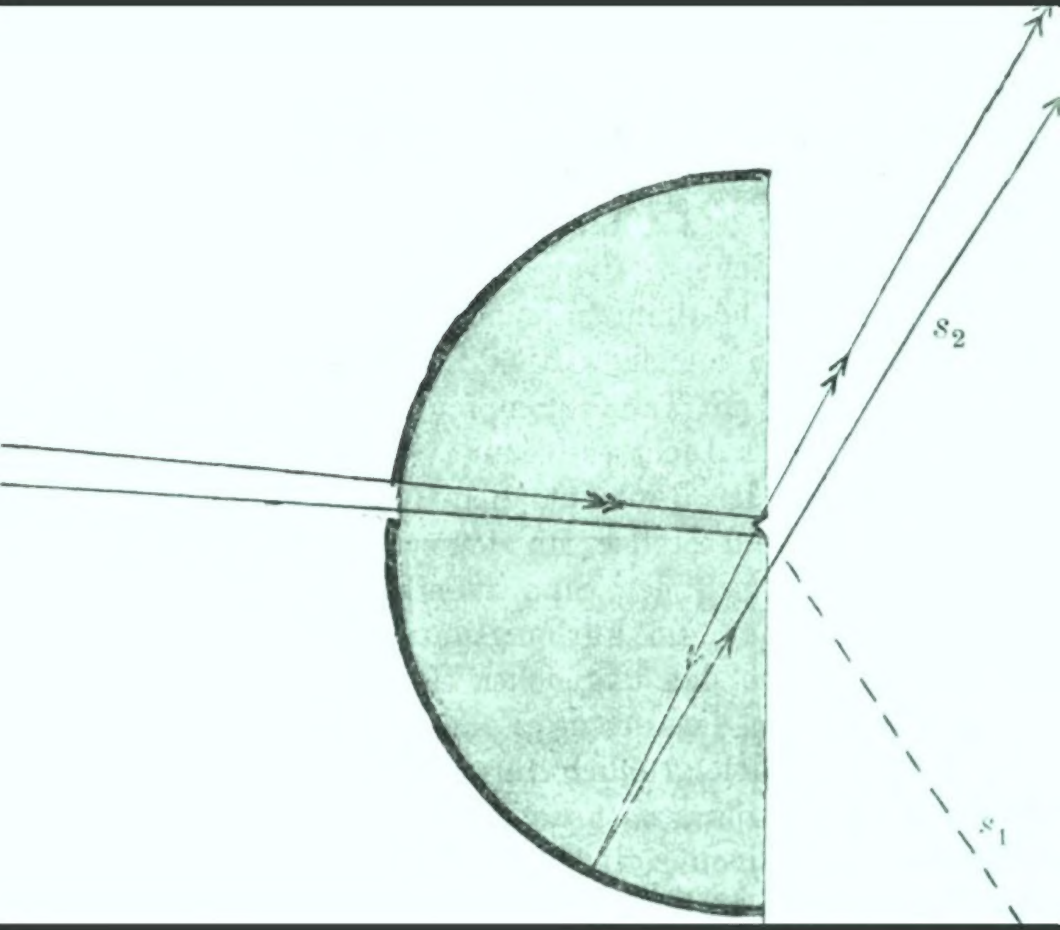


Annalen der Physik

Digitized by Google

LIBRARY
OF THE
UNIVERSITY OF CALIFORNIA
GIFT OF
Class

SEP 6 1905

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

1906

N. F.

Band 19

ANNALEN DER PHYSIK.

5. FOLGE, 14. BAND. 6. VOLGENDER REIHE.

UNTER MITWIRKUNG VON

H. A. LORENTZ IN LEIDEN, M. PLANCK IN BERLIN, W. WIEN IN WÜRZBURG, E. WIECHERT IN GÖTTINGEN

HERAUSGEGEBEN VON

PAUL DRUDE.

VIERTES HEFT.

MIT 2 FIGURENTAFELN.

LEIPZIG, 1906.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

DRUCK VON METZGER & WITTIG IN LEIPZIG.

Inhalt.

Seite

Vorwort III
Inhaltsverzeichnis V
Einleitung 1
Erster Teil. Die Entwicklung der Kunst bis zum Ausgang des Mittelalters 3
Erstes Kapitel. Die Kunst der Naturvölker 3
Zweites Kapitel. Die Kunst der Kulturvölker des Altertums 7
Drittes Kapitel. Die Kunst der Griechen 15
Viertes Kapitel. Die Kunst der Römer 29
Fünftes Kapitel. Die Kunst des Mittelalters 35
Zweiter Teil. Die Kunst der Neuzeit 57
Erstes Kapitel. Die Kunst der Renaissance 57
Zweites Kapitel. Die Kunst des Barock und Rokoko 73
Drittes Kapitel. Die Kunst des 19. Jahrhunderts 85
Viertes Kapitel. Die Kunst der Gegenwart 97
Dritter Teil. Die Kunst der Ostasiaten 107
Erstes Kapitel. Die Kunst der Chinesen 107
Zweites Kapitel. Die Kunst der Japaner 113
Register 121

Das Recht auf die Übersetzung behalten sich die Verlagsbuchhandlungen von Velhagen & Klasing in Bielefeld und Leipzig und Hachette & Cie. in Paris vor.

Alle Rechte, auch das der Übersetzung in fremde Sprachen, vorbehalten.

Copyright 1913 by Velhagen & Klasing.

ANNALEN DER PHYSIK.

VIERTE FOLGE.

BAND 16.

Digitized by Google

ANNALEN
DER
PHYSIK.

BEGRÜNDET UND FORTGEFÜHRT DURCH

F. A. C. GREN, L. W. GILBERT, J. C. POGGENDORFF, G. UND E. WIEDEMANN.

VIERTE FOLGE.

BAND 16.

DER GANZEN REIHE 321. BAND.

KURATORIUM:

F. KOHLRAUSCH, M. PLANCK, G. QUINCKE,
W. C. RÖNTGEN, E. WARBURG.

UNTER MITWIRKUNG

DER DEUTSCHEN PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT

UND INSBESONDERE VON

M. PLANCK

HERAUSGEGEBEN VON

PAUL DRUDE.

MIT EINEM PORTRÄT UND SECHS FIGURENTAFELN.

LEIPZIG, 1905.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

Digitized by Google

Inhalt.

Vierte Folge. Band 16.

Erstes Heft.

		Seite
1.	Ferdinand Braun. Der Hertzsche Gitterversuch im Gebiete der sichtbaren Strahlung. (Hierzu Taf. I)	1
2.	W. Einthoven. Über eine neue Methode zur Dämpfung oszillierender Galvanometerausschläge. (Hierzu Taf. II) . .	20
3.	G. Schwalbe. Über die beim Benetzen pulverförmiger Körper, insbesondere von Sand, mit Wasser auftretende Wärmetönung, sowie Untersuchungen über das Verhalten von Wasser unter 4° bei diesem Vorgange	32
4.	G. Jäger. Zur Theorie des Maxwell-Boltzmannschen Gesetzes	46
5.	Robert Feustel. Über Kapillaritätskonstanten und ihre Bestimmung nach der Methode des Maximaldruckes kleiner Blasen	61
6.	Clemens Schaefer. Über das ultrarote Absorptionsspektrum der Kohlensäure in seiner Abhängigkeit vom Druck	93
7.	Clemens Schaefer. Über die selektiven Eigenschaften von Resonatorengittern	106
8.	P. Drude. Rationelle Konstruktion von Teslatransformatoren.	116
9.	H. Hausrath. Eine allgemein verwendbare Differentialmethode zur Messung kleiner Widerstände	134
10.	H. Zahn. Über die transversalen galvanomagnetischen und thermomagnetischen Effekte in verschiedenen Metallen . . .	148
11.	Emil Bose. Über die verallgemeinerte Auffassung einer Formel der kinetischen Gastheorie	155
12.	O. Lehmann. Flüssige Misch- und Schichtkristalle . . .	160
13.	J. Bronn. Über den Zustand der metallischen Lösungen .	166
14.	R. Gans u. R. H. Weber. Zur Frage: Was bleibt in einem permanenten Magneten konstant?	172
15.	R. H. Weber. Experimentaluntersuchungen zur Frage: Was bleibt in einem permanenten Magneten konstant?	178
16.	H. Hulshof. Erwiderung der Bemerkung von G. Bakker .	188

Ausgegeben am 26. Januar 1905.

Digitized by Google

Zweites Heft.

Seite

1. Hermann Scholl. Photoelektrische Erscheinungen am feuchten Jodsilber. I. Teil 193
2. Ferdinand Braun. Über metallische Gitterpolarisation, insbesondere ihre Anwendung zur Deutung mikroskopischer Präparate. (Hierzu Taf. III—V.) 238
3. Ferdinand Braun. Einige Beobachtungen, die sich auf künstliche Doppelbrechung beziehen 278
4. Eduard Riecke. Untersuchungen über Entladungserscheinungen in Geisslerschen Röhren 282
5. Felix Kaempf. Größe und Ursache der Doppelbrechung in Kundtschen Spiegeln und Erzeugung von Doppelbrechung in Metallspiegeln durch Zug 308
6. Heinrich Wommelsdorf. Vereinfachtes Verfahren zur Herstellung vielpoliger Kondensatormaschinen, eine Methode zur Berechnung derselben, sowie eine Hochfrequenzkondensatormaschine 334
7. Gustaf W. Elmén. Über elektrische Doppelbrechung in Schwefelkohlenstoff bei niedrigem Potential 350
8. A. S. King. Über Emissionsspektra von Metallen im elektrischen Ofen 360
9. C. Christiansen. Über den Zusammenhang zwischen Oberflächenspannung und Potentialdifferenz 382
10. G. Schmaltz. Über den Einfluß der Magnetisierung auf die thermische Leitfähigkeit des Nickels 398
11. F. Biske. Quarzkeilkolorimeter 406
12. Meyer Wildermann. Über die wahren und scheinbaren Gefriertemperaturen und die Gefriermethoden. (Antwort an Hrn. Hausrath.) 410
13. F. Braun. Einrichtung, um im Vakuum Entfernungen ändern zu können 416

Ausgegeben am 24. Februar 1905.

Drittes Heft.

1. Hermann Scholl. Photoelektrische Erscheinungen am feuchten Jodsilber. II. Teil 417
2. Albert Frank. Versuche zur Ermittelung des Luftwiderstandes, dessen Abhängigkeit von der Geschwindigkeit und der Gestalt der Körper 464
3. J. Stark. Über zwei Linienspektra des Quecksilbers . . . 490
4. R. Gans. Zur Elektrodynamik in bewegten Medien 516
5. E. Gumlich. Versuche mit Heuslerschen Mangan—Aluminium—Kupfer-Legierungen. (Hierzu Taf. VI, Figg. 1—7.) . 535
6. Rudolf Laemmel. Notizen über die Atomwärme fester Elemente 551

Digitized by Google

Seite

7. K. von Wesendonk. Zur Thermodynamik 558
8. E. Haentzschel. Über die Berechnung der Konstanten a und b der van der Waalsschen Gleichung aus den kritischen Werten 565
9. Karl Klüpfel, Untersuchung des Überganges elektrischer Ströme zwischen Flüssigkeiten und Gasen 574
10. Alfred Lotze. Untersuchung eines von Breithaupt und Sohn im Jahre 1903 gebauten Kathetometers 584
11. Fritz Hasenöhrl. Zur Theorie der Strahlung in bewegten Körpern. Berichtigung 589

Ausgegeben am 14. März 1905.

Viertes Heft.

1. C. Dieterici. Über die Flüssigkeitswärme des Wassers und das mechanische Wärmeäquivalent 593
2. D. A. Goldhammer. Die Farbenempfindlichkeit des Auges und die photometrische Helligkeit der leuchtenden Körper . . 621
3. U. Behn. Über das Verhältnis der mittleren (Bunsenschen) Kalorie zur 15°-Kalorie ($\bar{c}_{0-100}/c_{15}$) 653
4. W. Merckens. Über strahlenartige Einwirkungen auf die photographische Bromsilbergelatine 667
5. H. Hermann. Messung der Wellenlängen roter Linien in einigen Bogenspektren 684
6. H. Greinacher. Über die Ursache des Voltaeffektes . . . 708
7. K. Prytz. Mikroskopische Bestimmung der Lage einer spiegelnden Fläche. Optischer Kontakt 735
8. W. Seitz. Die Wirkung eines unendlich langen Metallzylinders auf Hertzsche Wellen 746
9. A. Winkelmann. Zu der Abhandlung des Hrn. G. N. St. Schmidt: „Über den Einfluß der Temperatur und des Druckes auf die Absorption und Diffusion des Wasserstoffs durch Palladium“ 778
10. Ernst Dorn. Heliumröhren als Indikatoren für elektrische Wellen 784
11. Gottlieb Kučera. Eine Bemerkung zur Arbeit des Hrn. R. Feustel: „Über Kapillaritätskonstanten etc.“ 789
12. G. Schmaltz. Berichtigung 792

Ausgegeben am 11. April 1905.

Fünftes Heft.

Porträt von Ernst Abbé.

1. Carl Fritsch. Das Bogenspektrum des Mangans 793
2. Victor Hensen. Über die Umwandelung periodischer Massenanhäufungen in akustisch wirksame Bewegungen 838

Digitized by Google

Seite

3. Walter Fricke. Über Brechungsexponenten absorbierender Flüssigkeiten im ultravioletten Spektrum 865
4. J. Precht und C. Otsuki. Strahlungsähnliche Erscheinungen bei Wasserstoffsuperoxyd 890
5. C. Dieterici. Die Energieisothermen des Wassers bei hohen Temperaturen 907
6. J. E. Lilienfeld. Über eine allgemeine und hervorragend empfindliche Methode zur spektralen qualitativen Elementaranalyse von Gasgemischen 931
7. Victor Biernacki. Über durch galvanische Zerstäubung hergestellte Eisenspiegel 943
8. Josef Petri. Einige neue Erscheinungen, welche durch Radiumbromid auf der photographischen Platte veranlaßt werden . . 951
9. Max Reinganum. Bemerkung zur Elektrooptik der Metalle 958

Ausgegeben am 16. Mai 1905.

Nachweis zu den Figurentafeln.

Tafel I. Braun, Figg. 1—3.
„ II. Einthoven, Figg. 1—8.
„ III—V. Braun, Figg. 1—2, 7—10, 12—14, 17.
„ VI. Gumlich, Figg. 1—7.

Digitized by Google

Von dem in diesem Hefte enthaltenen

„Porträt von Professor Abbe“

habe ich Abzüge auf Papier mit breitem Rande zum Einrahmen (Format 29 × 43 cm) herstellen lassen.

Preis Mk. 1.50.

In dem gleichen Formate erschienen früher:

J. J. Berzelius, Heliogravüre; C. A. Bjerknes, Heliogravüre; L. Boltzmann, Heliogravüre; John Dalton, Stahlstich; M. Faraday, Heliogravüre; G. L. Gilbert, Kupferstich; H. von Helmholtz, Heliogravüre; H. Hertz, Heliogravüre; W. Hittorf, Heliogravüre; G. R. Kirchhoff, Stahlstich; Arthur König, Autotypie; Justus von Liebig, Heliogravüre; Hermann Mohr, Heliogravüre, W. Neumann, Heliogravüre; G. S. Ohm, Heliogravüre; G. Quincke, Heliogravüre; Chr. Fr. Schönbein, Heliogravüre; Stifter der Physik. Gesellschaft zu Berlin, Heliogravüre; G. G. Stokes, Stahlstich; G. Wiedemann, Heliogravüre.

Hochachtungsvoll

Johann Ambrosius Barth,
Leipzig, Roßplatz 17.

Digitized by Google

1905. № 1.

ANNALEN DER PHYSIK.

VIERTE FOLGE. BAND 16.

1. *Der Hertzsche Gitterversuch im Gebiete der sichtbaren Strahlung;* *von Ferdinand Braun.*

(Hierzu Taf. I, Figg. 1—3.)

(Aus den Sitzungsberichten[1]) der kgl. Akademie der Wissenschaften zu Berlin vom 21. Januar 1904.)

1. Seitdem Hertz im Jahre 1888 gezeigt hat, das elektrische Schwingungen, welche aus Luft auf Gitter aus Metalldrähten senkrecht auffallen, in zwei Komponenten zerlegt werden, von welchen die den Drähten parallele Schwingung reflektiert, die dazu senkrechte dagegen nahezu ungeschwächt durchgelassen wird, lag es nahe, diese im Gebiet der Optik unbekannte Erscheinung auch dort aufzusuchen, um damit einen Beweis für die Identität der sichtbaren Schwingungen mit elektrischen zu erbringen. Die Schwierigkeit lag in der Kleinheit der optischen Wellen. Rubens vermied diese, da es ihm gelang, mittels seiner eleganten Methode aus der Strahlung leuchtender Körper „Reststrahlen“ abzusondern, welche die mittleren optischen Wellen um das 40 fache an Länge übertreffen. Für diese (Wellenlänge ca. 0,024 mm) führte er in Gemeinschaft mit Nichols[2]) den Nachweis, daß sie an auf Glas hergestellten Silbergittern von 0,005 mm Stabbreite und ebensolchen Zwischenräumen wie Hertzsche Wellen reflektiert werden, daß sich

1) Mit Erlaubnis der Berliner Akademie lasse ich diesen Aufsatz wesentlich unverändert abdrucken. Ich füge demselben nur einige Ergänzungen hinzu, welche ich durch die Form von Anmerkungen kenntlich mache.

2) H. Rubens u. E. F. Nichols, Wied. Ann. 60. p. 418 und insbesondere p. 456. 1897. Diese Arbeit hatte ich in meiner ersten Mitteilung leider übersehen und auf dieselbe erst in einem Zusatz (Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. zu Berlin, April 1904) hingewiesen.

Digitized by Google

also diese Wärmestrahlen Metallgittern gegenüber wie elektromagnetische Wellen verhalten.[1])

Im Gebiete der *sichtbaren* Lichtstrahlen fehlte bis jetzt ein direkter entsprechender Beweis. Die vor den obigen gelegenen Versuche von H. du Bois[2]) und du Bois und Rubens[3]) können als ein solcher nicht betrachtet werden. Denn diese Messungen waren gemacht an Gittern, welche aus Drähten von 0,025 mm Dicke hergestellt waren und ebenso breite Zwischenräume hatten; jeder Zwischenraum und jeder Stab umfaßte daher etwa 40 Wellenlängen sichtbaren und immerhin noch vier Wellenlängen der größten damals von ihnen benutzten Wellen- ($\lambda = 0{,}006$ mm).[4]) Wenn auch zu erwarten ist, daß eine exakt durchgeführte Theorie durch die genannten Versuche würde bestätigt werden, so fehlt dieser Vergleich doch noch zurzeit.

Näher an die optische Erscheinung kam Hr. Ambronn[5]) (in wesentlicher Wiederholung eines Fizeauschen Versuches) durch mikroskopische Beobachtungen eines sehr feinen Spaltes, den er auf höchstens 0,0001 mm Breite schätzt, in einer Silberschicht, wo er Polarisationserscheinungen fand, welche den elektrischen Beobachtungen von Hrn. Waitz[6]) entsprechen würden. Breitere Spalten verhielten sich umgekehrt.

2. Im Jahre 1886 hat Kundt[7]) das Folgende mitgeteilt. Kundt hatte sich auf Glasplatten, welche horizontal im Ab-

---

1) Vgl. dazu die fast gleichzeitig mit meiner obigen Publikation erschienene Arbeit von H. du Bois und H. Rubens (Verhandl. d. Deutsch. Physik. Gesellsch. 22. Januar 1904), in welcher ein Platingitter von 0,025 mm dicken Drähten mit Wellenlängen von 0,025 mm und 0,051 mm untersucht ist.

2) H. du Bois, Wied. Ann. **46.** p. 542. 1892; **48.** p. 546. 1893.

3) H. du Bois u. H. Rubens, Wied. Ann. **49.** p. 593. 1893. Bezüglich weiterer Literatur verweise ich auf diese Arbeiten.

4) Es kann nicht verwundern, daß damit keine einfachen Resultate erzielt werden, wenn man bedenkt, daß sich ein solches Gitter gegen Lichtwellen verhalten wird, wie sich gegen Hertzsche Wellen von einem halben Meter Länge eine Anordnung verhält, die aus Metallsäulen von 20 m Durchmesser besteht, die in 20 m Abstand voneinander angeordnet sind. Für die größte Wellenlänge würden die Durchmesser und Abstände der Säulen immerhin noch 2 m sein.

5) H. Ambronn, Wied. Ann. **48.** p. 717. 1893.

6) K. Waitz, Wied. Ann. **63.** p. 234. 1897; **66.** p. 308. 1898.

7) A. Kundt, Wied. Ann. **27.** p. 59. 1886.

Digitized by Google

stand von wenigen Millimetern unter einem dünnen vertikalen Metalldraht lagen, der im luftverdünnten Raume als Kathode diente, durch dessen Zerstäubung dünne Metallspiegel hergestellt, welche im allgeweinen die Gestalt eines außerordentlich flachen Kegels besaßen. Untersuchte er eine solche Metallschicht in nahezu parallelem Lichte zwischen zwei gekreuzten Nicols, so fand er, daß die Metallplatte das Gesichtsfeld erhellte; er beobachtete aber gleichzeitig ein dunkles Kreuz, dessen Arme den Polarisationsebenen parallel lagen; die Durchkreuzungsstelle lag immer genau an der Spitze der konischen Metallschicht, also in dem Punkte, über welchem sich die Kathode (bei der Herstellung des Spiegels) befunden hatte. Kundt deutete die Erscheinungen als die Folge einer Orientierung der abgeschleuderten Teilchen und bezeichnete sie als Doppelbrechung, wenn er auch die Schwierigkeit, wie eine solche in sonst isotropen Metallen entstehen sollte, klar erkannte und aussprach.

3. Eine ungezwungene Erklärung für die Kundtsche Beobachtung würde sich ergeben, wenn man annehmen dürfte, daß die radial orientierten Metallteilchen, obschon sie nach Kundts Versuchen unter dem Mikroskop wie eine homogene Schicht erscheinen, sich dennoch wie Hertzsche Gitter verhalten.

Nach dieser Auffassung müßte man erwarten, daß die parallel den Polarisatorschwingungen [1]) gelegenen Metallstäbchen das Licht reflektierten, und der entscheidende Versuch würde in dem Nachweis gelegen sein, daß, auch ohne Gegenwart eines Analysators, sich ein dunkler Streifen, parallel zur Schwingungsrichtung, vorfände, welcher z. B. den Drehungen des Polarisators folgen müßte.

4. Wie einem Beobachter von der Umsicht, welche Kundt auszeichnete, eine derartige Erscheinung sollte entgangen sein, schien mir zwar schwer verständlich. Aber andererseits erklärt die supponierte Auffassung, daß Kundt keine der Kalkspatfigur entsprechenden Ringe beschreibt; und endlich schien eine Beobachtung von Hrn. Dessau [2]) meine Annahme zu unter-

---

1) Ich rede im folgenden der Einfachheit der Darstellung wegen meist von den Schwingungen des Lichtes und verstehe darunter den Fresnelschen Vektor, welcher senkrecht zur Polarisationsebene liegt und mit dem elektrischen Vektor der elektromagnetischen Theorie koinzidiert.

2) B. Dessau, Wied. Ann. 29. p. 353, insbesondere p. 373. 1886.

Digitized by Google

stützen. Dieser beobachtete, daß bei einer geringen Drehung des Analysators aus der gekreuzten Stellung heraus das dunkle Kreuz sich „in zwei Hyperbelarme“ auflöste.

5. Als ich die in der hiesigen Sammlung noch vorhandenen, von Kundt und Hrn. Dessau hergestellten Präparate einer Prüfung unterwarf, wurde mir das negative Resultat von Kundt erklärlich. Die Helligkeit des von ihm benutzten Sonnenlichtes wird nämlich bei parallel gestellten Nicols oder Weglassen des Analysators im allgemeinen so unerträglich, daß man nur an ein Arbeiten mit objektiv entworfenem Bilde denken kann und daher schon besonders nach einer derartigen Erscheinung suchen muß.

Eine Durchmusterung in dieser Art der mehr als zwanzig vorhandenen Präparate lieferte aber auch kein positives Resultat. Dieser negative Befund wurde aber erklärlich durch die Tatsache, daß ich auch nicht imstande war, die Kundtsche Erscheinung an denselben mit irgendwelcher Sicherheit nachzuweisen.[1])

Auch durch die Herstellung neuer Präparate kam ich dem Ziele nicht näher[2]), ich überzeugte mich nur, daß die Technik nicht ganz einfach ist und Erfahrung zu verlangen scheint. Nachdem auch Zerstäubung von galvanisch im Vakuum glühend gemachten Palladiumdrähten sowie eine große Anzahl nach dieser Art im hiesigen Institut von Hrn. Aeckerlein hergestellter Palladiumspiegel kein besseres Resultat ergeben hatten, habe ich versucht, ob nicht Metallbeschläge, wie man sie dadurch erhält, daß man eine kräftige Flaschenentladung durch einen dünnen Metalldraht schickt, geeigneteres Material sein könne.

1) Schon bei einer mehrere Jahre früher vorgenommenen Durchprüfung zeigte sich nur noch an zwei Exemplaren und auch da nur an einigen Stellen die Kundtsche Erscheinung.

2) Neuerdings hat Hr. F. Kämpf (Sitzungsber. d. k. sächs. Akad. vom 29. Februar 1904) Doppelbrechung in Kundtschen Kathodenzerstäubungen direkt kompensiert und durch mechanischen Zug nachgeahmt. Es bestätigen sich die von Hrn. Dessau gemachten Beobachtungen und deren Deutung als Doppelbrechung (von denen ich früher annahm, sie seien in anderer Weise zu erklären). Danach ist meine Deutung der Kundtschen Beobachtungen, von der ich mich im Gang der Versuche leiten ließ, hinfällig geworden. Für das Resultat meiner Arbeit ist das ohne Belang. Ich reproduziere sie im ursprünglichen Wortlaut gerade, um frühere Angaben klar zu stellen.

Digitized by Google

In der Tat glaubte ich bei einem sicher über 50 Jahre alten derartigen Goldpräparate Spuren der gesuchten Erscheinung zu finden, während mir dies an einer ähnlichen Silberzerstäubung nicht gelingen wollte.

6. Diese Zerstäubungun lassen sich sehr leicht herstellen. Man spannt einen dünnen Metalldraht über eine Glasplatte (die selber meist wieder auf einer dickeren Glasplatte auflag), kittet am besten die Enden mit etwas aufgetropftem Siegellack fest und belastet zwei Stellen des Drahtes mit an ihrer Unterfläche ebenen Gewichten, die als Elektroden dienen. Ich habe gewöhnlich Metalldrähte von einigen Zentimetern Länge gewählt, aber auch Silberdrähte von über ein Drittel Meter Länge glatt zerstäuben können. Die Dicke des Metalldrahtes spielt eine wesentliche Rolle; 0,1 mm ist schon nicht mehr günstig, 0,06 mm und 0,04 mm pflegen gute Dimensionen zu sein.

Durch diese Drähte habe ich Entladungen von 7, 9 und 20 parallel geschalteten Flaschen, die auf eine Schlagweite von 6—10 mm mit einer Influenzmaschine geladen waren, hindurchgehen lassen. Die Kapazitäten entsprachen etwa 20000, 27000 und 40000 cm. Ich habe immer nur *einen* Entladungsschlag benutzt.

Sobald die Funkenstrecke durchschlagen wird, erscheint ein helles Licht über dem ganzen Draht. Ich vermute, daß zuerst eine Stelle des Drahtes durchbrochen wird und ein Gleitfunke von da aus den Draht bis an die Elektroden zerstäubt. Aber auch unterhalb der Elektroden findet sich derselbe häufig verändert, wenn ich mich nicht täusche, sogar unter Umständen jenseits derselben. Diese Erscheinungen müssen aber für sich weiter verfolgt werden.[1])

1) Es hat sich dabei gezeigt, daß der Strom auch den anderen Drahtteil durchflossen hatte. Man beobachtet die Zerstäubung des scheinbar stromfreien Drahtstückes öfters, wenn man z. B. auf eine Glasplatte einen Draht auflegt, denselben aber auch auf der Unterseite teilweise zurückführt und nur dem oberen durch aufgesetzte Metallstücke die Entladnng zuführt. Man ändere diese Anordnung in folgender Weise. Man lege zwei Glasplatten

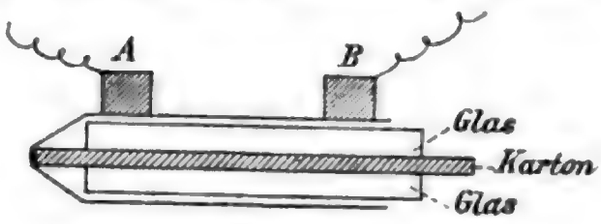


Fig. 1.

Bedeckt man den Draht mit einer zweiten, einfach darauf gelegten Glasplatte, so kann man feine Zerstäubungen bis zu mehreren Zentimetern Abstand von der Drahtachse erhalten.

7. Die optische Untersuchung geschah mittels eines (Seibertschen) Mikroskopes, wie es für mineralogische Zwecke gebräuchlich ist.[1]) Unterhalb des Objekttisches befindet sich der feststehende Polarisator, welcher ein schwach konvergentes Licht auf die Platte wirft. Der Objekttisch kann genau zentriert werden und ist dann gut zentrisch drehbar. Zwischen Objektiv und Kollimatorlinse kann ein Nicol (gegen den Polarisator gekreuzt) von außen eingeschoben werden. Bei meinem Instrument war durch das Einschieben dieses Analysatornicols keine störende Verschiebung des Bildes gegen das Fadenkreuz des Okulars bemerkbar.

Eine einwandfreie Untersuchung kann nur geschehen in der zentrierten Partie des Objektes. Das Gesichtsfeld muß gleichmäßig hell sein; für die meisten Zwecke ist am besten diffuses Tageslicht, als Ersatz dafür kann auch das von einem weißen Papierschirme zurückgeworfene Licht eines Auerbrenners dienen. Ich finde aber, daß es für feinere Nuancierungen nicht ausreicht. Bei Benutzung künstlichen Lichtes hat man dafür zu sorgen, daß der Mikroskopspiegel von keinem direkten Licht getroffen wird (man schiebe ein mattes Glas davor); ebenso muß in allen Fällen der ganze obere Teil des Objekttisches und das Auge (durch einen schwarzen, gebogenen Pappschirm) vor Beleuchtung geschützt sein.

Die fast ausschließlich verwendete Vergrößerung war 28fach (linear).

8. Ein zerstäubter Draht zeigt dann etwa folgendes Bild[2]):

---

aufeinander, schiebe zwischen dieselben ein die Glasplatten überragendes Stück Karton (den Querschnitt der Anordnung deutet Fig. 1 an) und leite den Elektroden *A* und *B* die Entladung zu. Ist dann auch der untere Draht zerstäubt, so zeigt sich, daß in der Nähe von *B* der Karton durchlöchert ist, d. h. der Entladungsstrom hat sich von *B* aus mittels eines „Gleitfunkens" verzweigt.

1) Die leihweise Überlassung dieses Instrumentes, ebenso wie der zugehörigen photographischen Apparate verdanke ich den Herren Kollegen Bücking und Bruhns. Die ersten Photographien war Hr. Dr. Söllner so freundlich für mich anzufertigen.

2) Eine Abbildung gibt M. Töpler, Wied. Ann. 65. p. 874. 1898.

Digitized by Google

In der Achse, wo er auflag, einen hellen Strich; das Glas scheint dort Veränderungen erlitten zu haben; rechts und links davon ein schmales Metallband; von diesem gehen, senkrecht zum Draht, feine, aber noch durchsichtige, sich allmählich verjüngende Metallstreifen (also in der Form sehr spitzer gleichschenkliger Dreiecke) aus; endlich darüber hinaus sehr dünne breite Metallstaubbeschläge.

Die zentrale Partie (in welcher sich z. B. bei Silber Flecken von wunderschöner Färbung befinden) lasse ich außer Betracht. Es handelt sich vorzugsweise um diejenigen Stellen, wo die dichteren, in diffusem Licht noch ziemlich dunklen Streifen in den feinen, kaum merklich absorbierenden Metallbeschlag auslaufen.

Als ich diese Stellen bei einem zerstäubten Silberdraht (0,07 mm Durchmesser) absuchte, indem ich die Streifen abwechselnd parallel und senkrecht zur Schwingungsrichtung des Polarisators drehte, gelang es mir, Partien aufzufinden, welche dunkler waren für Parallelstellung[1]), heller, wenn sie um 90° gedreht waren. Am besten war es bei offen zerstäubten Drähten. Aber auch bedeckt zerstäubte zeigten die Erscheinung. Bei letzteren glaubte ich auch noch in Partien, welche etwa 2 cm von der Drahtachse entfernt waren, einen Unterschied im Verhalten der Streifungen je nach ihrer Orientierung erkennen zu können. Sie macht sich hier geltend als mehr oder weniger starke Differenzierung gegen die Umgebung. Deutlicher wurde die Erscheinung, wenn zwei solcher Partien mit ihren Metallfäden, die Streifenrichtung gekreuzt, aufeinander gelegt wurden. Dann waren immer die jeweils den Polarisatorschwingungen parallelen deutlicher.

9. Man wird natürlich, solange man die Struktur der Streifen, die man erzeugen will, nicht nach Willkür in der Hand hat, auch nur auf ein tastendes Absuchen nach günstigen Partien angewiesen sein. Denn während einerseits nach den Anschauungen, von denen wir ausgehen, eine Orientierung nach einer Richtung hin gefordert wird, muß man andererseits verlangen, daß die feinen mikroskopisch voraussichtlich nicht mehr auflösbaren Metallstreifchen durch ganz oder nahezu metallfreie Streifen getrennt sind. Die Methoden von Sieden-

1) Dies soll immer heißen: die Striche parallel zu den auffallenden Lichtschwingungen.

Digitized by Google

topf und Zsigmondy[1]) werden, wenigstens in gewissen Partien, mit Vorteil herangezogen werden.

Die Auffindung passender Stellen wird nun sehr erleichtert, wenn man den Analysatornicol einschiebt. Dreht man das Präparat so, daß die Streifenrichtung 45° mit den gekreuzten Polarisationsebenen bildet, so findet man eine Anzahl Büschel (vgl. Taf. I, Fig. 3), welche hell auf dunklem Grund erscheinen und bei Drehung um $\pm 45°$ verschwinden, d. h. die Kundtsche Erscheinung zeigen. Wenn unter diesen eine gut ausgesprochene, nicht zu kleine Stelle ausgesucht, auf den Schnittpunkt des Fadenkreuzes geschoben und dann nur im Lichte des Polarisators beobachtet wurde, so zeigte diese Stelle immer — diffuses Tageslicht vorausgesetzt — schwach, aber unverkennbar (wie ich durch andere Beobachter kontrollieren ließ) sich dunkler in Parallelstellung als senkrecht dazu.

10. Verschiedene Variationen des Versuches führten nicht wesentlich weiter als zu der sicheren Überzeugung der Richtigkeit der Beobachtung, es fehlte aber noch die Prägnanz der Erscheinung. Auch Drähte von Gold (0,1 und 0,06 mm) gaben kein wesentlich besseres Resultat.

Erst als ich in Besitz dünner Platindrähte von 0,04 mm Durchmesser gekommen war, konnte ich die Erscheinung so stark erhalten, daß jeder Zweifel beseitigt war. Nach meinen Erfahrungen gelingt der Versuch mit ihnen sicher. Ich fand am günstigsten bei den erwähnten 20 Flaschen eine Funkenstrecke von 6—8 mm Länge, den Draht glatt auf die Glasplatte ausgespannt, knoten- und knickfrei, nicht über 3 cm lang, offen zerstäubt.

Man wird kaum ein Präparat finden, welches die Erscheinung nicht zeigt, das eine freilich besser als das andere. Die Bedingungen habe ich noch nicht viel variiert, insbesondere im Vakuum noch gar keine Versuche gemacht.

Man sucht am sichersten in der angegebenen Weise zwischen gekreuzten Nicols, schiebt eine passend scheinende Stelle in die Achse des Mikroskopes, entfernt dann den Analysator und beobachtet nur im Lichte des Polarisators.

Im Sinne der Tatsachen gesprochen wird man finden: die

1) H. Siedentopf u. R. Zsigmondy, Ann. d. Phys. 10. p. 1. 1908.

Digitized by Google

Stellen mit gut ausgesprochener Aufhellung sind intensiv dunkel (sammetschwarz) gefärbt, wenn ihre Strichrichtung senkrecht zur Polarisationsebene liegt, sie werden relativ hell (etwa schwach zimmtbraun), wenn sie der Polarisationsebene parallel liegen.

Im Sinne der elektromagnetischen Lichttheorie gesprochen: sie lassen wenig Licht durch, wenn die Streifen parallel dem elektrischen Vektor liegen, viel dagegen, wenn sie senkrecht zu demselben gestellt sind.

Die Figuren geben eine Reproduktion photographischer Aufnahmen; die Platten von Fig. 1 und 2, Taf. I sind genau gleich lange, bei gleichem sehr schwachem, aber außergewöhnlich konstantem Tageslicht (Nebel) exponiert worden (8 m); Fig. 3, Taf. I zeigt die Streifen zwischen gekreuzten Nicols (über eine Stunde in teilweise hellerem Lichte exponiert). Die Kopien sind gleichfalls in genau identischer Weise hergestellt. Natürlich zeigt sich, direkt gesehen, der Unterschied ungleich stärker als in der Reproduktion; man erkennt aber doch, daß in Fig. 1, Taf. I die Platindreiecke nur sehr schwach erscheinen; nach Drehen des Präparates (Streifen parallel den auffallenden Lichtschwingungen) werden sie scharf und deutlich; Fig. 3, Taf. I erläutert, daß die Erscheinung auftritt an denjenigen Stellen, welche das Kundtsche Phänomen zeigen.

11. Auch bei den besten Präparaten, welche ich bis jetzt erhalten habe, ist das den Streifen parallel schwingende Licht nicht völlig ausgelöscht. Es setzen sich daher beide Komponenten wieder, falls sie — wie dies, wenigstens bei Platin, in erster Annäherung der Fall zu sein scheint — ohne Phasendifferenz hindurchgehen, wieder zu einer linearen Schwingung zusammen. Diese wird je nach der Dichte der Streifungen verschiedenes Azimut haben. Man beobachtet dies am besten, wenn man den Analysator aus dem Rohre entfernt und durch einen *drehbaren* Okularnicol ersetzt. Kreuzt man denselben gegen den Polarisator (die Streifen im Azimut 45°), so daß man die Fig. 3, Taf. I sieht, und dreht ihn dann um kleine Winkelbeträge, so wandert eine dunkle Stelle über die Nadeln hinweg.

Daß die Figg. 2 und 3, Taf. I nicht vollkommen identisch sind, erklärt sich hieraus.

Digitized by Google

Ob auch Phasendifferenzen vorhanden sind, so daß eine der wirklichen Doppelbrechung durchaus äquivalente Erscheinung auftritt, habe ich noch nicht entscheiden können.[1])

1) Ich habe mich, speziell für die Platinzerstäubungen durch Verwendung von Okularirisblenden, mittels welchen ich die mit ihnen erreichbaren kleinsten Partien des Bildes ausschnitt, überzeugt, daß das Licht durch den Okularnicol ebenso vollkommen ausgelöscht werden kann, wie es möglich ist, auch bei ganz leerem Objekttisch.

Prüft man auf Doppelbrechung mittels eines Gipsplättchens, das zwischen gekreuzten Nicols Rot erster Ordnung zeigt, und verfährt in der gewöhnlichen Weise (Nicols gekreuzt, Gitterstriche im Azimut 45°, Gipsplatte ebenso), so sieht man, wenn die Gitterstriche im einen Quadranten liegen, dieselben in einem geänderten z. B. einem schönen violetten Ton gegen die rote Umgebung; derselbe geht in einen gelbgrünlichen über, wenn man das Objekt um 90° dreht, so daß es in den anderen Quadranten kommt. Man wird also auf Phasendifferenzen schließen. Jedoch ist bei diesem Versuch zu beachten, daß das Gitter selber das Azimut der Schwingung verdreht hat (bei guten Präparaten bis über 20°). Daher ist die Polarisationsebene des auf das Gipsblättchen auffallenden Lichtes an der entscheidenden Stelle weder senkrecht zur Polarisationsebene des Analysators, noch unter 45° gegen den Hauptschnitt des Gipses geneigt.

Man kann sich von diesem Fehler frei machen, indem man zunächst ohne eingeschobenes Gipsblättchen den Polarisator so lange verdreht, bis eine zu prüfende Gitterstelle möglichst dunkel ist, und dann erst den Gips einschiebt. Man ist dann für diese Stelle unter den günstigsten Bedingungen, aber natürlich nicht mehr für das die Gitterfläche umgebende Feld. Untersucht man in dieser Weise, so fallen die Farbenänderungen viel geringer aus; die Farbe des Gitters ist aber doch noch gut zu unterscheiden von derjenigen, welche es zeigt, wenn man bei rechtwinklig gekreuzten Nicols und eingeschobenem Gips die Striche in das Azimut 0° dreht. Durch Untersuchung einer großen Zahl von Zerstäubungsgittern, die sich bezüglich der Stärke der Gitterpolarisation sehr verschieden verhielten, habe ich mich überzeugt, daß Phasendifferenzen vorhanden sind.

Es entsteht daher der Verdacht, daß sie von einer Doppelbrechung der Metalle herrühren und damit des weiteren die Unsicherheit, ob diese nicht die Erscheinungen mehr oder weniger trübe oder gar direkt hervorrufe.

Zum Glück erledigt sich dieses letztere Bedenken sehr einfach. Hr. Dessau und Hr. Kämpf haben übereinstimmend gefunden, daß in den doppelbrechenden Kundtschen Schichten der in der Richtung der Kathodenzerstäubung schwingende Lichtstrahl (elektrische Amplitude) gegen den tangential schwingenden *verzögert* ist. Die in den Gittern auftretenden Phasendifferenzen liegen aber gerade umgekehrt: Der in der Zerstäubungsrichtung schwingende Strahl ist gegen den anderen *beschleunigt*. Die Richtung der Gitterstriche verhält sich nämlich wie die Druckrichtung in gepreßtem Glas. Dieses Verhalten habe ich, soweit

Digitized by Google

12. Während das in 10. angegebene Verhalten die Regel ist, kommen aber doch Fälle vor, welche sich derselben noch nicht zu fügen scheinen. Ich habe an einzelnen sehr dünnen Stellen von Gold- und Platinpräparaten, wenn auch schwach, aber doch, wie ich glaube, deutlich beobachten können, daß das parallel zu den supponierten Streifen schwingende Licht mit größerer Intensität hindurchging als die senkrechte Komponente. Ich habe dies an manchen Stellen, namentlich in unmittelbarer Nähe des Drahtes, gefunden. Es scheinen dort, worauf auch das makroskopische Aussehen der Metallzerstäubung hinweist, Unregelmäßigkeiten vorhanden zu sein, herrührend von Knickungen oder schlechtem Aufliegen des Drahtes auf der Platte. Die Aufklärung dieses Punktes ist, solange man auf mikroskopische Beobachtung angewiesen ist, penibel und bedarf noch weiterer Versuche, möglichst mit gleichmäßigen, größeren Flächen.[1])

13. Gleichzeitig in der Richtung der Zerstäubung wirkende konstante oder in der Periode der Flaschenentladung wechselnde (aber freilich gegen den Strom um 90° in Phase verschobene) elektrische Felder, ebenso gleichzeitiges galvanisches Anwärmen des Drahtes bis zu dunkler Rotglut gaben kein erkennbar anderes Bild der Zerstäubung.

Platin ist dasjenige Metall, welches auch nach Angabe des Entdeckers das Kundtsche Phänomen am deutlichsten zeigt. Warum andere Metalle weniger günstig sind, ob hier die Brechungsexponenten eine Rolle spielen, kann vielleicht aus weiteren Versuchen erklärt werden.[2])

Versuche über verschiedene Metalle von mir gemacht wurden (vorzugsweise Platin, Silber und Palladium), durchgängig und unabhängig von der Natur des Metalles gefunden (vgl. bez. des weiteren den § 2 des in Nr. 2 folgenden Aufsatzes).

1) Ich habe es später in sicherer Weise nur noch an einigen Stellen von einem einzigen Präparat (Silber) gefunden, das aber leider durch Unvorsichtigkeit verdorben wurde, ehe ich es ausführlicher untersucht hatte. Die Erscheinung war mit Farbenänderung verknüpft.

2) Wahrscheinlicher ist mir jetzt, daß für die Gitterwirkung in erster Linie die mechanische Natur des Metalles entscheidend ist, d. h. wie es sich bei plötzlicher, über den Schmelzpunkt hinausgehender Erhitzung verhält. An Drähten aus Platin, Silber und Eisen, welche auf oder zwischen Glasplatten dem Entladungsstrom ausgesetzt werden, erkennt man deutlich wie mit kontinuierlich gesteigerter Entladungsenergie zuerst das Schmelzen,

Digitized by Google

Durch Bedecken mit Wasser, Schwefelkohlenstoff oder Methylenjodid konnte ich keine sichere Änderung erkennen. Auch einen Einfluß der Farbe (roten und blauen Glases) habe

---

nachher erst das Zerstäuben eintritt. Man kann gut das Stadium abpassen, wo der Draht anfängt zu sintern und sich (wie Seifenwasser auf einem Seidefaden) zu Kügelchen zusammenzieht, welche sich oberflächlich in das Glas einschmelzen. Dann finden sich nur in unmittelbarster Nähe des Drahtes Spuren von „verdampftem" Metall. Dämpft man eine energische Flaschenentladung durch eingeschalteten Ohmschen Widerstand entsprechend ab, so läßt sich bewirken, daß nur die erste Halbschwingung den Draht beweglich erhält. Im Magnetfeld wird er dann herausgeschleudert nach der aus der Stromrichtung der ersten Halbschwingung und der Richtung des Feldes folgenden Regel. In einem nicht homogenen Feld bildet er dieses ab. Die Fig. 2 zeigt eine derartige durch einen

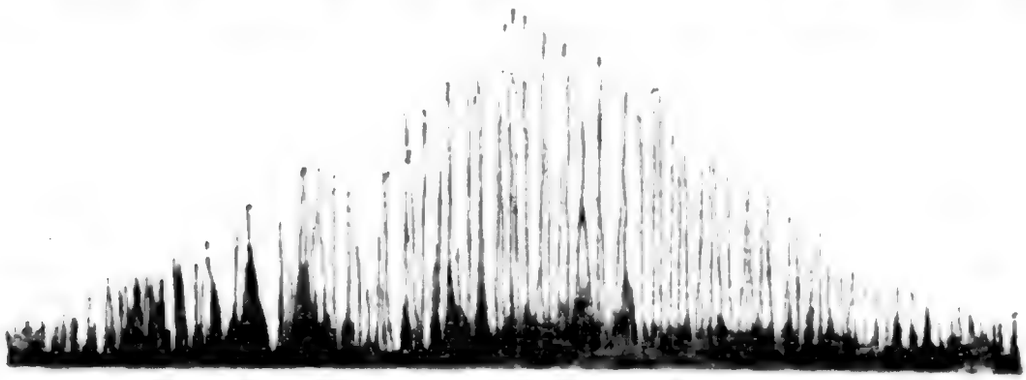


Fig 2.

Platindraht hergestellte Kurve, die zwischen den abgerundeten Spitzpolen eines Ruhmkorffschen Magneten erzeugt wurde. Die Figur erläutert, daß die Joulesche Wärme ohne merkbare Zeitdifferenz mit dem Strom einsetzt. Sie tritt hier, wie die Elektrolyse, nicht als eine Folge, sondern nur als eine Erscheinungsform des Stromes auf. Ob dies auch für beliebig kleine Zeitdifferenzen gültig ist, bleibt noch offen. Dämpft man die Entladung weniger, so macht sich auch noch die zweite Halbschwingung durch eine entsprechende, nach der anderen Seite gelegene Kurve bemerkbar. Eisen zeigt dabei keinen bemerkbaren Unterschied gegen Platin. Ich halte es für gut möglich, auf diesem Wege dünne, durchsichtige Metallprismen herzustellen. Es soll im hiesigen Institut versucht werden, ob man mittels solcher Prismen die Brechungsexponenten der Metalle nochmals bestimmen kann. — Bei passend dimensionierten Entladungsströmen läßt sich Messing in seine Bestandteile, Zink und Kupfer, zerlegen. Das Zink bleibt fast ausschließlich in der Mitte, das Kupfer wird weiter hinausgeschleudert. Man kann es sogar außerhalb der den Draht bedeckenden Platten auf senkrecht gegen dieselben gestellten Platten in Form feiner Streifen auffangen. Ich hoffe über die Fortsetzung dieser Versuche bald berichten zu können.

Digitized by Google

ich bei Platin nicht beobachtet. Scheinbare Änderungen waren auf geänderte Lichtintensität zurückzuführen und konnten auch durch eingeschobenes berußtes Glas hervorgerufen werden.

Die etwa vorhandenen Beugungswirkungen konnten bisher, mangels genügenden Sonnenlichtes, nicht verfolgt werden; ebensowenig die feinen, oft wunderbar zarten und schön gefärbten Interferenzerscheinungen, welche sich nach Unterlegen eines feinen Spaltes bei Silberpräparaten unter dem Mikroskop zeigen und von dem Öffnungswinkel des auffallenden Lichtes abhängig zu sein scheinen.

14. Unter dem Mikroskop habe ich mit 100- und etwa 500facher Vergrößerung eine Struktur, welche die Erscheinungen erklären könnte, nicht mit Sicherheit nachweisen können.

Im gewöhnlichen Tageslicht sah ich gar keine Differenzierung. Unter Verwendung direkten Auerlichtes habe ich feine Streifungen beobachten können, welche auch beim Drehen ihre Helligkeit änderten; dazwischen aber Felder ohne erkennbare Struktur, welche fast gleichmäßig heller und dunkler wurden. Diese letzteren Flächenfelder waren *keineswegs* immer da besonders hervortretend, wo auch sichtbare Streifen sich befanden. Man wird also nicht annehmen dürfen, daß ihre Helligkeitsänderung durch die sichtbaren Streifen bedingt sei.

Mir selbst fehlte hinreichende Erfahrung in der Untersuchung so feiner Präparate mit noch stärkeren Vergrößerungen sowie in der Beurteilung der Bilder. Hr. Dr. H. Siedentopf von der Firma Carl Zeiss in Jena hatte die Gefälligkeit, ein Präparat im hiesigen Institut zu prüfen. Mit der homogenen Immersion von 2 mm und der Apertur 1,3 zeigte sich bei Untersuchung im Auerlicht sowie in dem einer Bogenlampe das folgende Bild: eine Anzahl Körnchen, welche ohne erkennbare Regelmäßigkeit verteilt waren; zwischen denselben ein nicht mehr auflösbares gleichmäßig helles Feld, welches die charakteristischen Erscheinungen der Gitterpolarisation und scheinbaren Doppelbrechung noch sehr scharf erkennen ließ.

15. Das Interesse, welches die Erscheinungen bieten, ist nicht auf den Nachweis des optischen Analogons zum elektrischen beschränkt; sie beanspruchen, wie mir scheint, auch ein selbständiges optisches Interesse. Ich bin überzeugt, daß

Digitized by Google

schon Beobachtungen, z. B. auf mineralogischem Gebiete, vorliegen, welche jetzt unter einem andern Gesichtspunkte erscheinen werden. In der Tat zeigte mir Hr. Kollege Bücking, nachdem er meine Präparate gesehen hatte, sofort ein ähnliches mineralogisches.

Eine Lasoulxsche Beobachtung an Würfeln von Chlorsilber, welche in einer Richtung gepreßt wurden, führt sich vielleicht auf entstehende Silberlamellen zurück.[1]) Daß in Brom-, Jod- und Chlorsilber durch Druck eine Zersetzung eintritt, haben Myers und ich gezeigt.[2])

Auch Beobachtungen, über welche kürzlich Hr. Schmauss[3]) im Anschluß an Versuche des Hrn. Majorana berichtete, lassen sich vermutlich auf Gitterpolarisation zurückführen.

16. Sieht man von dem einen in 10. erwähnten Punkte ab, so ist die vollkommene optische Analogie zu den Hertzschen elektrischen Gittern festgestellt.

Ich möchte noch auf einige Anwendungen hinweisen. Wenn es z. B. gelingen würde, sehr dünne Kristallplättchen einer hochmolekularen organischen Goldverbindung derart zu zerstören, daß nur die Goldmoleküle, und zwar wesentlich an ihrem Orte, erhalten blieben, so müßte ein Metallgitter resultieren, aus dessen optischem Verhalten man, namentlich an der Hand einer durchgeführten elektromagnetischen Gittertheorie[4]), einen Schluß auf den Abstand der Metallteilchen machen könnte. Ich habe eine Anzahl Versuche in dieser Richtung hin unternommen, z. B. Bleiacetat in sehr dünner Schicht auf Glas auskristallisieren lassen und dann mit einem Schälchen, das eine konzentrierte Lösung von Kaliumsulfhydrat enthielt, zusammen unter eine Glasglocke gestellt. Man dürfte hier erwarten, daß ein Gitter aus Bleisulfid bleibt,

1) Ich kenne den Versuch nur aus H. Ambronn, Sitzungsber. d. k. sächs. Akad. d. Wissensch. 7. Dezember 1896.

2) J. E. Myers u. F. Braun, Phil. Mag. (5) 44. p. 172. 1897; vgl. Carey Lea, ibid.

3) A. Schmauss, Ann. d. Phys. 10. p. 658. 1903; 12. p. 186. 1903. Vgl. dazu F. Braun, Physik. Zeitschr. 5. p. 203. 1904.

4) Vgl. J. J. Thomson, Recent Researches in Electricity and Magnetism. Oxford 1893. p. 425; insbesondere Phasenänderung betreffend.

Digitized by Google

während die Essigsäure und das Kristallwasser zur Sulfhydratlösung wanderte. Dieser und eine Reihe ähnlicher Versuche haben aber bisher noch keine sicheren Schlüsse ziehen lassen.

17. Dagegen glaube ich auf einem anderen Gebiete einen Schritt weiter gekommen zu sein. Hr. Ambronn[1]) hat beobachtet, daß dünne Schnitte aus dem Holze der Koniferen oder aus den Sehnen von Mäuseschwänzen, die mit 2 proz. Goldchloridlösung getränkt und nach dem Trocknen dem Sonnenlichte ausgesetzt wurden, sehr hübschen Dichroismus zeigen. Er hat mit Recht nach dem damaligen Standpunkte unserer Kenntnisse sich für die Erklärung damit begnügt, anzunehmen, daß das eingelagerte Metall für sich oder in Verbindung mit der Grundsubstanz zu einem anisotropen Gebilde werde.

Wenn wir aber berechtigt wären, anzunehmen, daß sich hier Gitter aus metallischem Gold im Gewebe bildeten, und diese nach den hier beschriebenen Versuchen die Erscheinung hervorrufen, so würden wir umgekehrt aus den Polarisationserscheinungen bei so gefärbten Schnitten einen Schluß ziehen können auf eine gitterartige Molekularstruktur, deren Auflösung selbst mit den stärksten Mikroskopsystemen vielleicht schon eine prinzipielle Grenze gesetzt wäre.

18. Ich habe die Ambronnschen Versuche mit Spänen der gewöhnlichen Holzwolle wiederholt. Diese Späne sind noch zu dick und müssen in Zukunft durch dünnere Schnitte ersetzt werden. Trotzdem konnte ich an denselben die Ambronnschen Angaben bestätigen.

Wurden nach vorherigem Trocknen solche Fasern in einem Glasrohre erhitzt, das in die Dämpfe von siedendem Quecksilber eintauchte, und durch welches ein Strom von Kohlensäure (mit Bleiacetat und doppeltkohlensaurem Natron gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet und durch Watte filtriert) hindurchgeleitet wurde, so habe ich an den Präparaten nachher folgendes beobachtet:

a) Zwischen gekreuzten Nicols sind sie (die Streifen in mittlere Azimute gedreht) an dünnen Stellen hell mit einem

1) H. Ambronn, Sitzungsber. d. k. sächs. Akad. d. Wissensch. 7. Dezember 1896. In dieser Literatur bin ich selbstverständlich nicht bewandert.

Digitized by Google

prachtvollen Rubinrot[1]), das an die Farbe der Gläser alter Fenster erinnert. Die Hauptmasse wird dunkel, wenn ihre Fasern parallel oder senkrecht zu den Schwingungen des Polarisators stehen.

b) Ich habe, auch ohne Analysator, an einzelnen Fasern, schwach, aber deutlich die oben beschriebene Gitterwirkung beobachten können.

c) Bei derselben Anordnung, wie sub b), zeigte sich mit Drehen des Präparates, daß Zeichnungen für gewisse Stellungen undeutlich werden, bisweilen fast ganz verschwinden; bei einer Drehung um 90° aus dieser Lage heraus werden sie dagegen deutlich und dunkel. Die ausgezeichneten Lagen waren meistens nahezu parallel oder senkrecht zur einfallenden Schwingungsebene.

Im Sinne unserer Auffassung würden sich damit feine Gitterstrukturen verraten, welche (falls die mikroskopische Auflösung versagt) teils parallel, teils senkrecht zur Faserrichtung verlaufen.

Das Bedenken, daß Aschenbestandteile Ursache der Erscheinungen sein möchten, hatte ich anfangs. Ich habe es fallen lassen a) infolge von Kontrollversuchen; b) ich habe Späne genommen, welche einfach in der Ambronnschen Weise behandelt waren; andere, welche gut ausgewässert waren; wieder andere, welche mit verdünnter Salzsäure, endlich solche, welche mit verdünnter Salzsäure, nachher mit verdünnter Flußsäure behandelt und dann ausgewaschen waren — alle mit demselben Ergebnis. Auch ein Imprägnieren (nach dem Auswaschen) mit einprozentiger Chlorkaliumlösung (in der Absicht, dadurch ein besseres Skelett zu erzielen) änderte nichts.

19. Wenn es gestattet ist, anzunehmen, daß organische Goldverbindungen bei der Temperatur des siedenden Quecksilbers zerstört werden[2]), so dürfen wir schließen, daß das Gold

1) Vgl. dazu die in Nr. 2 folgende zweite Abhandlung § 3.

2) Um diese an und für sich wahrscheinliche Annahme zu prüfen, habe ich eine Verbindung, welche wohl zu den beständigsten organischen Goldverbindungen gehören dürfte, nämlich Amylmerkaptangold (im CO_2-Raum), im Quecksilberdampfbad geprüft. Sie zeigte sich vollständig zersetzt.

Digitized by Google

als Gitterbildner wirkt. Falls es aber, wie wahrscheinlich, die gleiche Rolle auch in anderen Fällen übernimmt, so wird die Deutung von Bildern im polarisierten Lichte vielfach eine ganz andere werden; die Polarisationserscheinungen selber wird man aber vielleicht mehr, als meines Wissens bisher geschah, zur Aufklärung heranziehen.

Es ist anzunehmen, daß erst mit Abständen, die gleich oder kleiner sind als eine halbe Wellenlänge, die Gitterpolarisation eintritt in der Weise, daß die parallel den Gitterstäben schwingende Komponente stärker reflektiert wird; dies ist in Übereinstimmung mit einem direkten Versuche des Hrn. Ambronn.[1]) Wenn es gestattet ist, nach Analogie der elektrischen Gitter zu schließen, und wenn wir ein derartiges als Schema zugrunde legen dürfen, so sollte die Gitterpolarisation mit zunehmender Feinheit des Gitters wachsen, um einen Maximalwert zu erreichen und dann rasch in der Weise abzunehmen, daß beide durchgelassene Komponenten gegen Null konvergieren. Dann sind wir aber wahrscheinlich schon in der Nähe molekularer Dimensionen.

Eine praktische Beobachtungsregel würde dann etwa so lauten. Man untersuche ein Goldpräparat bis zu den Grenzen der mikroskopischen Leistung. Findet sich keine Struktur mehr, aber Gitterpolarisation, so darf auf eine submikroskopische Gitterstruktur geschlossen werden, deren Fasern parallel den stärker ausgelöschten Schwingungen liegen.

Eine Kontrolle gegen wirkiche Doppelbrechung (und natürlich auch Gitterpolarisation mit Phasenänderung) besteht darin, daß die Farbe nicht in die komplementäre umspringt durch Drehung des Analysators..

Die gekreuzten Nicols spielen dann eine andere Rolle, als man seither annahm. Der Analysatornicol stellt nur das bequemste Mittel dar, um durch eine Differenzmethode kleine Unterschiede in der Helligkeit beider Komponenten (parallel und senkrecht zu den Gitterstäbchen) zu erkennen. Man braucht, um die „Doppelbrechung" zu sehen, sehr intensives Licht. Hat man mit dieser Lichtstärke ohne gekreuzte Nicols gearbeitet, so ist man meist so geblendet, daß man nach Ein-

1) H. Ambronn, Wied. Ann. 48. p. 717. 1893.

Digitized by Google

schieben des Analysatornicols anfangs nichts erkennt. Man wird nicht überschätzen, wenn man annimmt, daß man von dieser Intensität noch leicht 0,0001 zu bemerken vermag unter Bedingungen, wie sie die gekreuzten Nicols hervorbringen. Ganz anders wird es aber, wenn man verlangt, daß man selbst einige Prozent der Lichtstärke, addiert zu einer schon vorhandenen endlichen Lichtintensität, nach Drehen des Präparates soll unterscheiden können.[1])

Der Analysator müßte ersetzbar sein durch eine Vorrichtung, welche die beiden durch das Gitter ausgespaltenen Komponenten zwei getrennten Gesichtsfeldern zuführt und sie dort, ähnlich wie bei einer dichroskopischen Lupe, nebeneinander legt. Eine solche Anordnung würde wichtig sein, wenn es sich um die Entscheidung handelt, ob wahre Doppelbrechung (ohne verschiedene Absorption) oder Gitterpolarisation vorliegt — an Empfindlichkeit und Bequemlichkeit wird sie die gekreuzten Nicols jedoch nicht leicht übertreffen, weil man bei ihnen zu enormen auffallenden Lichtstärken übergehen kann.[2])

20. Die oben gemachte Bemerkung ist auch zu beachten bei der Beurteilung vorstehender Versuche. Sie sind naturgemäß nur die ersten Anfänge mit noch nicht ad hoc ausgebildeten Methoden, und ich verkenne nicht, daß meine Schlüsse bisher der Lösung einer Gleichung mit zwei Unbekannten ähnlich sind. Doch hat die Gleichung etwas vom Charakter einer diophantischen. Es kommen noch Nebenbedingungen hinzu, welche die Lösungsmöglichkeiten einschränken. In der Tat scheint sich immer die supponierte submikroskopische Struktur auch wieder makroskopisch zu reproduzieren, was

1) Berücksichtigt man die in Betracht kommenden trigonometrischen Faktoren, so ergibt sich für das Azimut 45° und gekreuzte Nicols die von der auffallenden Intensität J hindurchgehende $= \frac{1}{4} J\gamma^2$, wenn angenommen wird, daß das senkrecht zu den Gitterstäbchen schwingende Licht ohne Schwächung hindurchgeht und γ einen echten Bruch bedeutet. Bei Betrachtung ohne Analysator wird dann in einem Falle J, nach Drehung um 90° dagegen $J(1-\gamma)^2$ beobachtet. Setzt man $\frac{1}{4}\gamma^2 = 0{,}0001$, so ergibt dies für direkte Betrachtung im bloßen Lichte des Polarisators eine Differenz der Lichtstärken von 4 Proz.

2) Ein dichroskopisches Okular hat schon, wie ich später erfuhr, H. Ambronn im Jahre 1888 angegeben. (Vgl. über ein solches die in Nr. 2 folgende Fortsetzung § 32.

Digitized by Google

bei nahezu parallel neben- und übereinander gelegten feinsten Fasern auch erklärlich ist. Immerhin wird sich der ganze Kreis der Beweise erst allmählich schließen. Das bisher Beobachtete hat sich aber, in sich selber widerspruchslos, derart aneinandergefügt, daß ich am positiven Endergebnis nicht zu zweifeln vermag. Wie weit die mineralogische und insbesondere die biologische Forschung aus dem Mitgeteilten glaubt Nutzen ziehen zu können, muß ich dem Urteil der auf diesem Gebiete Orientierten überlassen.

(Eingegangen 25. Dezember 1904.)

Digitized by Google

2. *Über eine neue Methode zur Dämpfung oszillierender Galvanometerausschläge; von W. Einthoven.*

(Hierzu Taf. II, Figg. 1–8.)

(Aus dem physiologischen Laboratorium der Universität Leyden.)

Bei einer Anzahl von Untersuchungen, welche die Anwendung eines Galvanometers oder eines Elektrometers erfordern, ist es erwünscht, die oszillierenden Ausschläge, welche die meisten dieser Instrumente unter vielen Umständen zeigen, zu dämpfen. Man verwendet entweder eine mechanische oder eine elektromagnetische Dämpfung, oder aber man kombiniert beide, um desto mehr Effekt zu erzielen.

Bei einigen Werkzeugen, z. B. beim Galvanometer von Deprez-d'Arsonval mit beweglicher Spule in einem festen magnetischen Felde, kann die elektromagnetische Dämpfung, ohne absichtlich angebracht zu werden, schon so bedeutend sein, daß die Ausschläge ihren oszillierenden Charakter verloren haben und ganz aperiodisch geworden sind. Die Bewegungen sind dabei verlangsamt. Die Verlangsamung kann sehr groß sein und dadurch hinderlich werden, sogar in solchem Maße, daß das Instrument praktisch unbrauchbar wird. Man wendet dann Mittel an, die Dämpfung zu verringern, z. B. indem man den Galvanometerwiderstand vergrößert.

Um in einem Nadelgalvanometer eine elektromagnetische Dämpfung anzubringen, umhüllt man das bewegliche Magnetsystem mit einer Masse von gut leitendem Kupfer, worin während der Bewegung der Nadeln dämpfende Wirbelströme erweckt werden.

Mechanische Dämpfung wird in der Form von Flüssigkeits oder Luftdämpfung angebracht, wobei öfters dünne Aluminium- oder Micaplatten, oder auch Insektenflügel Verwendung finden.

Die in diesem Aufsatze näher zu beschreibende Dämpfungsweise weicht gänzlich von den oben erwähnten Methoden ab.

Digitized by Google

Man erhält sie bei Verwendung eines Kondensators, der, wie in Fig. 1 gezeigt wird, mit den Enden des Galvanometerdrahtes leitend verbunden wird. In der Figur bedeutet E einen Stromgeber, mit Hilfe dessen ein willkürlicher Potentialunterschied zwischen den Punkten P und P_1 angebracht werden kann. G ist das Galvanometer und C der Kondensator.

Man stellt sich die Wirkung des Kondensators am einfachsten vor, wenn man annimmt, daß die Masse des bewegenden Teiles im Galvanometer gleich Null ist, und daß die eventuellen Ursachen für die Dämpfung der Bewegung sich Null nähern. Ist unter diesen Umständen die Kapazität des Kondensators gleich Null, so wird beim plötzlichen Anbringen

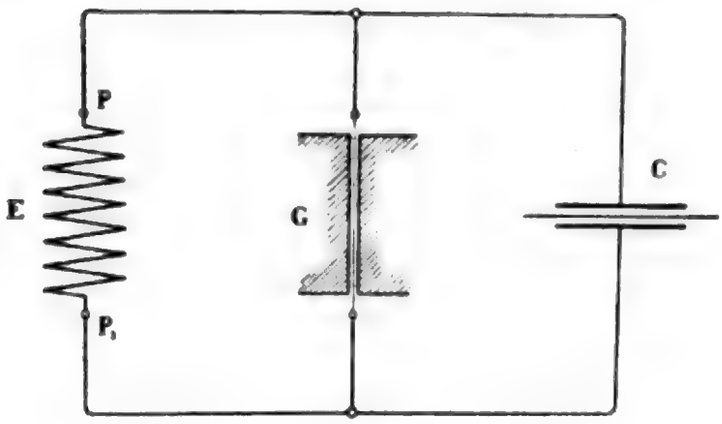


Fig. 1.

eines Potentialunterschiedes zwischen P und P_1 das Galvanometer auch plötzlich die entsprechende Gleichgewichtslage einnehmen. Ist dahingegen eine gewisse Kapazität vorhanden, so wird für die Erzielung eines Ausschlages eine bestimmte Zeit erforderlich sein.

Die Weise, worauf das Spiegelbild — oder im Saitengalvanometer der Quarzfaden — sich bewegt, wird dabei gänzlich bestimmt durch die Weise, auf die ein Kondensator sich ladet oder entladet. Nennt man a den Ausschlag des Galvanometers zur Zeit t nach dem Anbringen des Potentialunterschiedes, und A den bleibenden Ausschlag, so ist

$$a = A\left(1 - e^{-\frac{t}{w \cdot c}}\right),$$

worin e die Grundzahl der natürlichen Logarithmen, c die

Digitized by Google

Kapazität des Kondensators und w' einen Widerstand bedeutet, der leicht näher definirt werden kann.

Im geschlossenen Kreise, der den Stromgeber und das Galvanometer enthält, sei der äußere Widerstand gleich W_a, der Widerstand des Galvanometers sei W_i, während wir annehmen, daß der Widerstand der Drähte, die den Kondensator mit dem Galvanometer verbinden, vernachlässigt werden darf; dann ist

$$w' = \frac{W_i W_a}{W_i + W_a}. \tag{1}$$

Der Wert $w' c$ ist die Zeitkonstante des Ausschlages

$$w' c = T.$$

Drückt man w' in Ohm und c in Farad aus, so wird T in Sekunden wiedergegeben.

Wird der Galvanometerausschlag auf einer Fläche registriert, die sich gleichförmig bewegt, so erhält man eine Kurve, die den Ausdruck einer exponentiellen Funktion darstellt und mit den bekannten Normal- oder Eichungskurven des Kapillarelektrometers übereinstimmt.[1])

Die Konstanten der Kurve werden dabei außer durch die Bewegungsgeschwindigkeit der Schreibfläche und die Größe des Ausschlages nur noch allein durch den Wert von T bestimmt. Indem man w' und c verändert, ist man imstande, den Betrag von T willkürlich zu regulieren, woraus folgt, daß man imstande ist, den Galvanometerausschlag in jedem willkürlichen Maße zu verlangsamen oder zu dämpfen.

Obenstehende Voraussetzungen werden durch die unmittelbaren Beobachtungen bestätigt. Als Beispiel reproduzieren wir hier drei Kurven — Figg. 1—3, Taf. II —, die mit dem Saitengalvanometer[2]) geschrieben worden sind. Die Drahtverbindungen sind schematisch in nachstehender Fig. 2 dargestellt. Hierin bedeutet E eine Batterie von Elementen, S einen Stromschlüssel, G das Galvanometer und C den Kon-

1) Vgl. u. a. W. Einthoven, Pflügers Archiv f. d. gesamte Physiol. 56. p. 528. 1894; „Onderzoekingen", Physiol. Laboratorium Leiden, 2. Reihe I.

2) Vgl. W. Einthoven, Ann. d. Phys. 12. p. 1059. 1903; 14. p. 182. 1904.

Digitized by Google

densator, während A, B und R Widerstände darstellen. Die Empfindlichkeit des Galvanometers ist in den drei Fällen ungefähr dieselbe, und zwar so, daß 1 mm Ausschlag einer Stromstärke von 2×10^{-7} Amp. entspricht, während die elektromotorische Kraft der Batterie E und die Widerstände A, B und R so gewählt worden sind, daß man bei Stromdurchführung eine bleibende Abweichung von 20 mm erhält. Die Bewegungsgeschwindigkeit der Schreibfläche beträgt 500 mm pro Sekunde. In der Netzteilung von Quadratmillimetern auf den Photogrammen[1]) ist also Absz. 1 mm = 0,002 Sek. und Ordin. 1 mm = 2×10^{-7} Amp. Die Schließung und Öffnung des

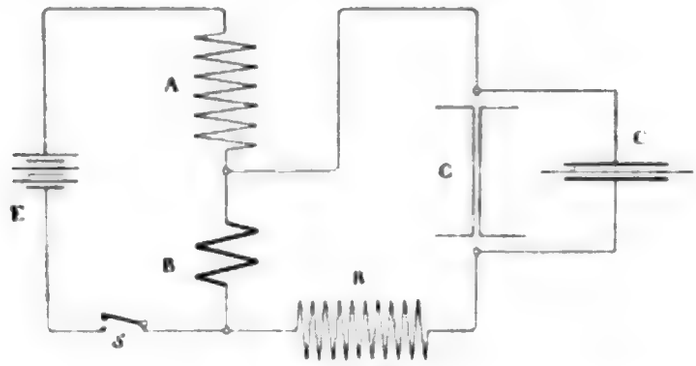


Fig. 2.

Kreises in S fand mittels einer mit der bewegenden Schreibfläche verbundenen Vorrichtung automatisch statt.

Für R nahmen wir einen Kohlenrheostat mit großem Widerstande, und B war im Verhältnis zu R sehr klein. Ohne merklichen Fehler durfte $W_a = R$ gesetzt werden. In Figg. 1 und 2, Taf. II war $W_a = 1{,}11$ Megohm, während in Fig. 3 W_a 117000 Ohm betrug. Der Galvanometerwiderstand war $W_i = 8600$ Ohm.

In Fig. 1, Taf. II ist die Kapazität des Kondensators gleich Null. Man sieht, daß die Saite schwingende Bewegungen macht mit einer Periode von ungefähr 1,3 mm = 2,6 σ.[2]) Diese Bewegungen werden gedämpft, indem man eine gewisse Kapazität in den Kondensator einschaltet. In Fig. 2, Taf. II ist die Kapazität gleich 0,94 Mikrof., in Fig. 3, Taf. II gleich 0,2 Mikrof.

1) Über die Registriermethode und über die Netzteilung in Quadratmillimetern vgl. W. Einthoven, l. c.

2) 1 σ = 0,001 Sek.

Digitized by Google

Berechnet man den Wert von w' aus W_i und W_a nach Formel (1), und weiter die Zeitkonstante $T = w' c$, so findet man für die Zeitkonstante von Fig. 2, Taf. II 8,0 σ, für die von Fig. 3, Taf. II 1,6 σ, und es ist deutlich, daß das Maß der Verlangsamung oder der Dämpfung der Bewegung durch den Betrag der Zeitkonstante bestimmt wird.

Im Obigen sind wir deutlichkeitshalber vom einfachsten Fall ausgegangen, und haben wir angenommen, daß die Masse m der Saite und die Kräfte, die auch ohne Anwendung des Kondensators wirksam sind, ihre Bewegung zu dämpfen, und die wir sämtlich mit r andeuten wollen, vernachlässigt werden dürfen. Dieser angenommene Fall wird sich um so mehr der Wirklichkeit nähern, je größer unter übrigens gleichen Umständen T genommen wird. Fig. 2, Taf. II genügt also in dieser Hinsicht den gestellten Forderungen besser als Fig. 3, aber die große praktische Bedeutung der Methode liegt gerade in der Möglichkeit, die Schwingungen bei minimaler Verlangsamung des Ausschlages zu dämpfen. Man wird bei der Ausführung verschiedener Messungen immer versuchen, T so zu wählen, daß man gerade die Grenze zwischen der oszillierenden und der aperiodischen Bewegung erhält. In diesen Umständen ist T relativ klein und dürfen m und r nicht mehr vernachlässigt werden.

Die Frage taucht jetzt auf, wie bei bekannten Werten von m und r der Betrag von T berechnet werden muß, um den erwähnten Grenzfall zu erzielen.

Gelegentlich dürfen wir hier daran erinnern, daß beim Kapillarelektrometer die Dämpfung der Bewegung des Quecksilbermeniskus auch aus mechanischer Reibung und Verlangsamung durch Kapazität zusammengesetzt ist.[1]) Und die Zusammenwirkung dieser beiden Einflüsse hat eine Bewegung zur Folge, die entweder ganz genau oder mit nur geringen Abweichungen durch eine einfache exponentielle Funktion aus-

1) Einige Forscher haben zwar gemeint, daß die Bewegung im Kapillarelektrometer nur durch die Ladung des Quecksilbermeniskus beherrscht werde, aber in Wirklichkeit spielt hier die Dämpfung durch mechanische Reibung eine viel größere Rolle. Vgl. Pflügers Arch. f. die gesamte Physiol. **79.** p. 1. 1900; „Onderzoekingen", Physiol. Labor. Leiden II. 4.

Digitized by Google

gedrückt wird. Der Widerstand der Luft- oder Flüssigkeitsdämpfung, ebenso wie derjenige der elektromagnetischen Dämpfung, üben auf die Bewegung eines Objektes mit einer gewissen Masse gerade denselben Einfluß aus wie der Leitungswiderstand auf die Elektrizitätsbewegung bei der Ladung oder Entladung eines Kondensators.

Es liegt jedoch auf der Hand, daß die Verbindung eines Kondensators mit dem Galvanometer die Saitenbewegungen nicht immer auf dieselbe Weise beeinflußt wie eine Vergrößerung der mit r angedeuteten dämpfenden Kräfte. Denn die Verbindung mit dem Kondensator wirkt wie eine zeitliche Veränderung der angewendeten Kraft. Und die Weise, auf welche die Kraft von Augenblick zu Augenblick vermehrt oder verringert wird, wird dabei nicht — wie die mechanische und elektromagnetische Dämpfung — durch die Bewegung der Saite, wohl aber durch das Produkt aus Leitungswiderstand und Kapazität, $w' c = T$, bestimmt.

Bei der Anwendung der Kondensatormethode kann die Art und Weise der Saitenbewegung nahe beim Grenzfall der Aperiodizität nur durch eine relativ komplizierte Formel wiedergegeben werden. Ich habe es darum unterlassen, für diesen Grenzfall den Wert von T zu berechnen, und unmittelbare experimentelle Bestimmungen vorgezogen.

Als Beispiel mögen hier einige Kurven reproduziert werden, welche die Saitenbewegung im erwähnten Grenzfall näher demonstrieren.[1]) Die Figg. 4, 5 und 6, Taf. II sind mit derselben Saite angefertigt wie die früheren Figuren. Für die Drahtverbindung erinnern wir an Textfigur 2. Der Ausschlag ist jetzt 30 mm. Wieder ist Absz. 1 mm = 0,002 Sek. und Ordin. 1 mm = 2×10^{-7} Amp.

$$R = 1300 \text{ Ohm},$$
$$B = \quad 27 \quad ,,$$
$$W_i = 8600 \quad ,,$$

1) Die reproduzierten Photogramme der Taf. II können die Kurven nicht in feinen Einzelheiten genau wiedergeben. Ich werde darum die unmittelbaren Kopien der ursprünglichen Negative den Fachgenossen gerne auf Anfrage übersenden.

Digitized by Google

woraus man berechnet, daß

$$W_a = 1327 \quad \text{und} \quad w' = 1148 \text{ Ohm.}$$

In Fig. 4 ist die Kapazität des Kondensators = 0, also $T = 0$.
In Fig. 5 „ „ „ „ „ = 0,6 μf, „ $T = 0{,}69\ \sigma$.
In Fig. 6 „ „ „ „ „ = 0,7 μf, „ $T = 0{,}80\ \sigma$.

Man sieht, daß die schwingende Bewegung, deren Periode ungefähr 2,7 σ beträgt, durch Anwendung der Kondensatormethode gedämpft wird und daß die Zeitkonstanten T von 0,69 und 0,80 σ, die mit Hilfe der Kapazitäten 0,6 und 0,7 μf erzielt wurden, erforderlich sind, um den erwünschten Grenzwert der Aperiodizität zu erreichen.

In Fig. 5, Taf. II ist bei Anwendung der Kapazität 0,6 μf der Grenzwert noch nicht ganz erreicht, in Fig. 6, Taf. II ist bei Anwendung der Kapazität 0,7 μf der Grenzwert schon überschritten.

Die beiden letztgenannten Photogramme zeigen, daß die Saitenbewegung bei diesem Grenzwert nicht sehr einfach ist. Bei der kleinen Schwingung, die in Fig. 5, Taf. II übrig geblieben ist, überschreitet die Saite, nachdem sie einen Ausschlag von 30 mm gemacht hat, die neue Gleichgewichtslage um 0,5 mm, und schlägt danach zurück bis auf einen Punkt, der noch 0,3 mm unter der genannten Gleichgewichtslage liegt. Das Verhältnis der Größen dieser Ausschläge stimmt nicht zu den Gesetzen, durch welche überhaupt gedämpfte Schwingungen beherrscht werden. Außerdem wird der erste Wendepunkt nach 2 σ, der zweite nach 1 σ erreicht, während bei gedämpften Schwingungen, wie sie gewöhnlich vorkommen, die genannten Zeiten übereinstimmen.

In Fig. 6, Taf. II kommt die Saite nach ungefähr 0,002 Sek. auf einer Distanz von 0,3 mm von der neuen Gleichgewichtslage zum Stillstand, macht jetzt eine kleine Bewegung in entgegengesetzter Richtung, und erreicht dann erst die Gleichgewichtslage. Begnügt man sich bei der Messung einer Stromstärke mit einer Genauigkeit von 2 Proz., so ist das Resultat in ungefähr 1,5 σ bekannt.

Ein anderes Beispiel findet man in Figg. 7 und 8, Taf. II. Diese Photogramme sind auf ähnliche Weise angefertigt worden wie die unmittelbar vorhergehenden, aber die Saite ist hier

Digitized by Google

leichter, hat einen größeren Leitungswiderstand und ist etwas stärker angespannt.

Absz. 1 mm = 0,002 Sek., Ordin. 1 mm = 3×10^{-7} Amp., $W_i = 17800$, $W_a = 20000$, also $w' = 9420$ Ohm.

In Fig. 7, Taf. II ist die Kapazität gleich Null, in Fig. 8 ist dieselbe gleich $0{,}05\,\mu f$, also $T = 0{,}47\,\sigma$. Im letzgenannten Photogramm zeigt die Saite nach ungefähr $1{,}1\,\sigma$, gerade in der neuen Gleichgewichtslage, einen Wendepunkt. Sie schlägt noch 0,9 mm rückwärts, und nimmt danach aufs neue, aber jetzt bleibend, die genannte Gleichgewichtslage ein.

Begnügt man sich bei der Messung einer Stromstärke mit einer Genauigkeit von 3 Proz., so ist das Resultat in $0{,}8\,\sigma$ bekannt. Verlangt man eine Genauigkeit von 0,3 Proz., so wird das Resultat erst nach $2{,}2\,\sigma$ erhalten.

Diese Beispiele mögen genügen, um zu zeigen, was man von der Methode erwarten kann. Konnten wir auch nicht über eine strenge Formel verfügen, so haben wir uns doch selbstverständlich durch theoretische Erwägungen leiten lassen, jedesmal als wir den richtigen Betrag von T zu finden suchten. Eine dieser Erwägungen lief unter anderem darauf hinaus, daß bei einer gegebenen Saite und unveränderlichen Widerständen, die für den Grenzwert der Aperiodizität erforderliche Kapazität um so geringer sein muß, je nachdem die Saite stärker gespannt ist. Denn bei größerer Saitenspannung wird die Schwingungsperiode t kleiner, und man darf erwarten, daß der zu findende Betrag der Zeitkonstante T im gleichen Sinne wie die Periode t veränderlich sein wird.

Diese Erwägung führt zu einigen paradoxal klingenden Schlüssen. So muß man z. B. erwarten, daß die durch Anwendung der Kondensatormethode aperiodisch gemachte Bewegung einer stark gespannten Saite wieder oszillierend wird, sobald man die Spannung verringert und dadurch die Bewegung verlangsamt. Eine derartige Erwartung scheint mit der Erfahrung im Widerspruch zu sein, die wir immer bei anderen Galvanometern, ja man darf sagen, die wir ohne Ausnahme bei allen denjenigen Instrumenten machen, wobei schwingende Bewegungen beobachtet werden.

Ich war gespannt auf das Ergebnis der Untersuchung

Digitized by Google

und in der Tat wurden meine Erwartungen bestätigt. Ein Quarzfaden, dessen Spannung so reguliert wurde, daß 1 mm bleibender Ausschlag einer Stromstärke von 2×10^{-7} Amp. entsprach, zeigte beim plötzlichen Durchleiten oder Abbrechen eines Stromes (vgl. die Textfigur 2) eine Anzahl von Schwingungen. Durch Einschaltung einer Kapazität gleich $0{,}135\,\mu f$ wurde die Bewegung gedämpft, und zwar dermaßen, daß die Grenze der Aperiodizität erreicht wurde. Darauf wurde die Saitenspannung genau viermal abgeschwächt, so daß 1 mm Ausschlag durch 5×10^{-8} Amp. erzeugt wurde. Die Schwingungen kamen jetzt wieder zum Vorschein. Und erst nachdem die eingeschaltete Kapazität bis auf $0{,}40\,\mu f$ vergrößert war, konnten die Schwingungen wieder zum Verschwinden gebracht werden. Bei viermal geringerer Spannung, d. h. bei viermal größerer Empfindlichkeit, mußte die Kapazität und damit der Betrag von T 2,96mal vergrößert werden, um den Grenzwert der Aperiodizität zu erreichen.

Die Beobachtungen mit anderen Quarzfäden, deren Spannungen in verschiedenem Maße variiert wurden, ergaben immer ähnliche Resultate: bei starker Spannung wird ein geringer Betrag, bei einer schlafferen Saite ein größerer Betrag von $w' c$ erfordert, um eventuelle Schwingungen zu beseitigen.

Hält man w' unverändert, so hat man in einem Kondensator, worin man mittels Stöpsel verschiedene Kapazitäten einschaltet — ähnlich wie die Widerstände eines Stöpselrheostaten — ein leichtes Mittel, den Grad der erwünschten Dämpfung genau zu regulieren. Und es ist merkwürdig, daß man eine um so geringere Menge des dämpfenden Mittels nötig hat, je weiter die Schwingungen über den Nullpunkt hinüberschlagen und je länger sie anhalten, je größer also das Bedürfnis, zu dämpfen ist. Die Erscheinung, daß man — ohne irgendwelche Veränderung in den übrigen Umständen anzubringen — nur durch eine Verringerung der Spannung, d. h. — wenn der Ausschlag gleich groß bleibt — durch eine Verkleinerung der bewegenden Kraft eine aperiodische Bewegung in eine schwingende verwandelt, steht ganz isoliert da, und hat, soweit mir bekannt ist, kein Analogon weder elektrisch noch mechanisch und ebensowenig in wissenschaftlichen Instrumenten wie in der Industrie oder Technik.

Digitized by Google

Wir wünschen jetzt noch einige Messungsresultate mitzuteilen, die, obgleich sie den Mangel einer einfachen Formel nicht ersetzen können, doch dazu beitragen dürften, die Methode in ihrer Anwendung besser kennen zu lernen.

1. Vergrößert man die schon vorhandenen dämpfenden Einflüsse, z. B. verstärkt man die elektromagnetische Dämpfung, indem man den Widerstand im Galvanometerkreise verringert, so genügt beim selben Quarzfaden und bei unveränderter Spannung ein geringer Betrag von T, um den Grenzwert der Aperiodizität zu erzielen.

2. Bringt man die Veränderung der elektromagnetischen Dämpfung, die durch einen Unterschied im Betrage von W_a erzeugt wird, in Rechnung, so ist es weiter gleichgültig, wie man die einzelnen Faktoren w' und c wählt. Wenn ihr Produkt $w' c = T$ nur einen unveränderlichen Betrag beibehält, wird auch der dämpfende Einfluß unverändert bleiben. Dieser wird also nur durch das Produkt T bestimmt.

3. Ist die Quarzfadenbewegung schwingend und wendet man die Kondensatormethode an, indem man mit kleinen Beträgen von T anfängt und allmählich mehr nimmt, bis man den Grenzwert der Aperiodizität erhält, so wird man beobachten, daß die Vergrößerung von T nicht immer eine regelmäßige Vermehrung der Dämpfung zur Folge hat. Namentlich bei schwacher Quarzfadenspannung, wobei sich doch schon nicht mehr als ein paar kleine Schwingungen zeigen, sieht man eine Unregelmäßigkeit zum Vorschein kommen. Die Hinzufügung einer sehr geringen Kapazität kann dann sogar die vorhandenen Schwingungen ein wenig vergrößern.

Ist einmal ein solcher Betrag von T angewendet, daß die Grenze der Aperiodizität erreicht ist, so braucht man T nur wenig zu vergrößern, um eine regelmäßige Kurve zu bekommen. Bei weiterer Vergrößerung von T wird die Bewegung dann immer mehr verlangsamt, wobei die regelmäßige Form der Kurve beibehalten bleibt.

4. Um einigermaßen über den Betrag der Zeitkonstante T urteilen zu können, die in verschiedenen Umständen für die Erreichung des Grenzwertes der Aperiodizität erforderlich ist, geben wir in untenstehender Tabelle die Ergebnisse einiger oben schon teilweise erwähnter Messungen.

Digitized by Google

W_1 in Ohm	W_2 in Ohm	w' in Ohm	c in Mikrof.	$T = w' c$ in Tausendstel einer Sekunde	t in Tausendstel einer Sekunde	k Dämpfungsverhältnis
8600	117000	8000	0,40	3,2	7,7	7,6
8600	117000	8000	0,135	1,08	2,7	3,1
8600	$1{,}11 \times 10^8$	8520	0,12	1,02	2,64	3,1
8600	1327	1148	0,65	0,75	2,7	4,5
17800	20000	9420	0,05	0,47	1,41	3,16

Die fünf ersten Kolumnen obenstehender Tabelle bedürfen keiner näheren Erklärung: sie geben die Leitungswiderstände, die Kapazitäten und die Werte der Zeitkonstanten T an. Bei den genannten Werten von T wurde gerade die Grenze der Aperiodizität erreicht.

In den beiden letzten Reihen ist angegeben worden, auf welche Weise die Saite schwingt, wenn die Kapazität des Kondensators und damit also auch $T = 0$ ist. In der vorletzten Kolumne findet man die Periode t in Tausendstel einer Sekunde ausgedrückt, während in der letzten Kolumne das Dämpfungsverhältnis k eingetragen ist. Die Beobachtungsreihen sind nach den Werten von T angeordnet.

Schließlich mögen hier einige Bemerkungen über die Umstände folgen, unter welchen die Kondensatormethode praktisch mit Erfolg angewendet werden kann. Vorläufig wird diese Anwendung wohl auf solche Meßinstrumente beschränkt bleiben, die einen großen inneren Widerstand besitzen und eine kurze Schwingungsperiode zeigen. Ein Galvanometer für Thermoströme mit kleinem inneren Widerstande und großer Schwingungsperiode würde für die Dämpfung nach der Kondensatormethode einen Kondensator von enormer Kapazität erfordern. Die leicht regulierbaren Mica oder Papierkondensatoren kämen dafür nicht in Betracht, weil sogar die größten Modelle, welche sich im Handel befinden, noch hunderttausendmal zu klein sein würden. Man müßte also seine Zuflucht zu einer anderen Art von Kondensatoren, z. B. elektrolytischen nehmen, und man müßte noch besonders untersuchen, inwiefern diese tatsächlich für den beabsichtigten Zweck praktisch brauchbar gemacht werden können.

Digitized by Google

Der Anforderung einer kurzen Schwingungsperiode bei relativ hohem inneren Widerstande genügt, soweit mir bekannt, außer dem Saitengalvanometer nur noch *ein* anderes Instrument: der Oszillograph. Hierin findet die Dämpfung mit warmem Öl statt. Die Temperatur des Oles bestimmt seine Viskosität, und die Regulierung der Dämpfung wird im Oszillograph denn auch durch die Regulierung der Öltemperatur erzielt.

Man verwendet auch wohl ein Gemisch von zwei Flüssigkeiten, von welchen die eine eine große, die andere eine geringe Viskosität besitzt. Man wählt das Gemisch so, daß gerade die erwünschte Viskosität erzielt wird. Wir müssen es bezweifeln, ob das Werkzeug an praktischer Brauchbarkeit gewinnen würde, wenn man die visköse Flüssigkeit wegließe und durch einen Kondensator ersetzte.

Im Saitengalvanometer wird die Kondensatormethode dort mit Erfolg angewendet werden, wo man Stromänderungen von sehr kurzer Dauer zu messen wünscht. Nimmt man einen sehr kurzen, stark gespannten Quarzfaden als Saite, so wird man tatsächlich Ausschläge bekommen können, die an Geschwindigkeit nur wenig zu wünschen übrig lassen. Diese wären ohne Kondensator wegen der vorhandenen Schwingungen für viele Zwecke unbrauchbar, während sie jetzt durch eine zweckentsprechende Dämpfung für viele physische und elektrotechnische Untersuchungen Nutzen haben können. Und dabei wird sich das Saitengalvanometer bei gleicher Ausschlagsgeschwindigkeit als ein viel empfindlicheres Instrument zeigen als der Oszillograph.

Auch bei einer Anzahl von elektro-physiologischen Untersuchungen wird man aus der Kondensatormethode Nutzen ziehen können, während sie namentlich das Studium des Schalles erleichtern wird. Darüber hoffe ich in einem späteren Aufsatze eine nähere Mitteilung zu machen.

(Eingegangen 28. Oktober 1904.)

Digitized by Google

3. *Über die beim Benetzen pulverförmiger Körper, insbesondere von Sand, mit Wasser auftretende Wärmetönung, sowie Untersuchungen über das Verhalten von Wasser unter 4° bei diesem Vorgange; von G. Schwalbe.*[1])

1. Einleitendes.

Die Frage nach den Temperaturänderungen, welche Gestein durch Einsickern von Wasser erfährt, hat in neuerer Zeit für manche geophysikalische Fragen, insbesondere für die Theorie der Eishöhlen Bedeutung gewonnen. Durch meinen Vater war, gestützt auf Versuche von Jungk (3), wonach Wasser unter 4° C. beim Eindringen in Sand eine Abkühlung veranlassen muß, sowie auf theoretische Erwägungen, die Ansicht vertreten worden, daß dieser Prozeß bei der Bildung des Eises in den Höhlen eine Hauptrolle spiele. Allerdings standen den Versuchen von Jungk solche von Meissner (7) gegenüber, welche zu dem entgegengesetzten Ergebnisse gelangten. Diese widersprechen aber so sehr allen theoretischen Erwägungen, daß mein Vater trotzdem glaubte, an seiner Theorie festhalten zu müssen und nur den Wunsch hatte, noch einmal selbst Versuche ausführen zu können, welche seine Auffassung bestätigten. Leider ist er hieran durch den Tod gehindert worden. In seiner Abhandlung: Über Eishöhlen und abnorme Eisbildungen nebst einigen Bemerkungen über Ventarolen und niedrige Bodentemperaturen (Centralorgan f. die Interessen des Realschulwesens **10.** p. 602) faßt er seine Theorie der Eishöhlen folgendermaßen zusammen: Faßt man hiernach die gesamte Erscheinung ins Auge, so würde sich eine Theorie ergeben, die hypothetisch als Kältequelle nur das Durchsickern des Wassers durch bestimmtes poröses Gestein enthält und in kurzem Umrisse folgende Erklärung ergibt: „Bei den Eishöhlen wird, um bei dieser Erscheinung zu beginnen, im Winter die Eisbildung für gewöhnlich nicht stattfinden, denn das Durchsickern findet nicht statt; wohl aber kann

1) Die Literatur befindet sich am Schlusse des Textes.

Digitized by Google

durch das Einsinken der kalten Luft (Grotten von Vergy und St. Georges) Eis allerdings in geringerem Umfange gebildet werden, während bei Grotten, wo dies Einsinken erschwert ist, die Höhle durch die nun zur Geltung kommende Bodentemperatur erwärmt wird. Im Frühjahr ist der Sickerprozeß am stärksten; die dadurch erzeugte Abkühlung bringt die so wie so niedrige Bodentemperatur noch weiter herab. Die Luft in der Höhle ist noch kalt, und so wird das Wasser, das in dem Kapillarraum nicht zum Gefrieren kommt, so wie es an die Luft tritt, da es wahrscheinlich überkältet ist, fest werden. Etwaige Verdunstung wird dies unterstützen, die aber bei der niedrigen Temperatur, die das Wasser besitzt, überhaupt nur gering sein kann. Im Sommer geht dieser Prozeß weiter, muß aber abnehmen, da mehr Wärme hinzugeführt wird; die Luft in der Höhle wird also von dem Felsen aus abgekühlt; im Herbst und Spätsommer läßt das Durchdringen nach, die Bodentemperatur und zugeleitete Sommerwärme fängt an zu überwiegen, und die Eisbildungen schwinden.

Bei den Eislöchern ist der Prozeß ähnlich und noch viel lebendiger. Das in das Gestein eindringende Wasser bewirkt die Abkühlung desselben und infolgedessen entsteht kalte Luft, die nach unten sinkt, und der untere Geröllhaufen wird mit Eis angefüllt; in dem oberen Teile sinkt das Wasser schnell hindurch und die durchstreichende, nachsinkende warme Luft läßt es nicht zur Eisbildung kommen. Im Herbst ist der ganze Berg mit gleichmäßig temperierter Luft, die von außen eingesunken ist, durchzogen. Im Winter wird kalte Luft eindringen, diese wird in der Tiefe durch die jetzt das Übergewicht gewinnende Bodentemperatur erwärmt und oben herausdringen; da die Geröllfelder tief hinabreichen, wird die ausströmende Luft sogar eine höhere Temperatur haben können. Daß im Sommer Abkühlung durch Verdunstung und Strahlung die Eisbildung wiederum begünstigen kann, ist selbstverständlich. Aufgeklärt ist der Verlauf der Eisbildung im Frühjahre noch nicht, namentlich wann dieselbe beginnt und wann sich die Luftströmungen einstellen. Jede große Geröllanhäufung aus porösem Gesteine müßte angefeuchtet die Zirkulation ergeben. Vor allem würde aber zu konstatieren sein, ob beim Durchdringen des porösen Gesteins durch Flüssigkeiten Abkühlung entsteht."

Digitized by Google

Zur experimentellen Erledigung dieser Frage soll die vorliegende Abhandlung einen Beitrag liefern; gleichzeitig ist dieselbe aber ausgedehnt worden zu einer allgemeinen Experimentaluntersuchung über das thermische Verhalten von Wasser beim Einsickern, in poröse Körper und zwar sowohl in qualitativer wie in quantitativer Hinsicht.

2. Literarisches und Historisches.

Daß bei der Absorption des Wassers durch feste poröse Körper eine Änderung der Temperatur derselben stattfindet, ist eine Tatsache, welche bereits Pouillet (1) im Jahre 1822 nachgewiesen hat, und zwar zeigte er, daß bei diesem Vorgange Temperaturerhöhung eintrete, deren Grad mit der chemischen Beschaffenheit des Körpers in Zusammenhang zu stehen schien. Eine hiermit im Zusammenhang stehende Beobachtung hat später Ventzke (2) gemacht, welcher bei einer Vermischung von Knochenkohle mit einer Rohrzuckerlösung von 1,3 spezifischem Gewicht und 85—99° eine bis zur Explosion gesteigerte Erwärmung beobachtete. Wenn die Versuche Pouillets indessen auf eine chemische Tätigkeit als Ursache der Wärmeentwickelung hinwiesen, so lehrte die meines Wissens zuerst von Jungk (3) erkannte Tatsache, daß auch bei der Absorption des Wassers durch reingewaschenen, trockenen Flußsand eine Temperaturänderung eintritt, daß dies nicht der Grund der Erscheinung sein könne, da bei diesem Prozesse überhaupt keine chemische Reaktion eintreten kann. Die einzige Art der Erklärung, welche somit noch übrig bleibt, ist die, mechanische Arbeit, wie sie z. B. zur Verdichtung einer Flüssigkeit nötig ist, als Ursache anzunehmen. Es hat nun auch G. Rose (4) gezeigt, daß eine solche Verdichtung des Wassers an der Oberfläche fester Körper sich sogar bei genauen Wägungen bemerkbar macht, indem sich für ein und denselben Körper ein um so größeres spezifisches Gewicht ergibt, in je feinerer Verteilung man denselben wägt. Diese Tatsache ist daraus zu erklären, daß die festen Körper an ihrer Oberfläche das Wasser verdichten, und zwar um so mehr, je größer ihre Oberfläche ist. Die Tatsache ferner, daß sich an den Grenzflächen von Flüssigkeiten eine sogenannte Flüssigkeitshaut bildet, in welcher die einzelnen Moleküle sich viel weniger leicht gegen-

Digitized by Google

einander verschieben lassen, weist ebenfalls auf eine Verdichtung der Flüssigkeit an diesen Stellen hin. Noch andere Tatsachen sprechen dafür: Wasser in freien Tröpfchen und in engen Glasröhren friert um so schwerer, je kleiner der Durchmesser derselben ist, wie Mousson und Dufour (5) gezeigt haben. Dies deutet offenbar eine Verdichtung des Wassers an den Grenzflächen an. Denn J. Thomson hat theoretisch, und W. Thomson (6) experimentell nachgewiesen, daß der Gefrierpunkt des Wassers unter höherem Drucke, also bei Verdichtung des Wassers sinkt. Thomson hatte nun aus der Temperaturveränderung des Wassers bei plötzlicher Druckänderung aus der mechanischen Wärmetheorie eine Formel abgeleitet und für eine Druckvermehrung von 10 Atm. bei Wasser von 0° nur eine Temperaturerniedrigung von 0,005° C. und bei Wasser von 100° eine Temperaturerhöhung von 0,078° C. gefunden. Diese Resultate wären für eine weitere Untersuchung der Frage entmutigend gewesen, wenn nicht die Experimente von Pouillet, welcher Änderungen von 0,2 bis 0,3° C. fand, auf eine so große Kraft der Adhäsion gedeutet hätten, daß die Möglichkeit einer experimentellen Erledigung der Frage dennoch erwartet werden konnte. Jedenfalls stehen diese Versuche von Thomson qualitativ in Einklang mit denjenigen von Jungk, welcher für Wasser unter 4° bei Kompression durch feste, poröse Körper Temperaturerniedrigung, für Wasser über 4° Temperaturerhöhung fand. Dies steht durchaus in Einklang mit der Theorie, wie später gezeigt werden soll. Um so auffallender ist es daher, daß Meissner (7) bei Versuchen mit Kieselsäure und Wasser in allen Fällen Temperaturerhöhung gefunden hat. Spätere Arbeiten von Gore (8) und (9), Martini (10), Ercolini (11), Bellati und L. Finazzi (13) bestätigen durchaus die Tatsache, daß beim Benetzen von porösen Körpern Temperaturerhöhung eintritt. Auf das Verhalten des Wassers bei Temperaturen unter 4° gehen aber die meisten dieser Autoren nicht ein. Lagergren (12) spricht auf Grund der Annahme, daß bei der Benetzung fein verteilter Körper Druckkräfte von Tausenden von Atmosphären auftreten, und auf Grund der von ihm durchgeführten Rechnungen ebenfalls die Vermutung aus, daß die Temperaturänderung als Folge einer Kompression der benetzenden Flüssigkeitsschicht durch den festen Körper aufzufassen ist.

Digitized by Google

Gore (8) nimmt als Ursache der Erscheinung keine Kompression an, sondern:

1. Die Vereinigung des Wassers mit dem Pulver.
2. Die Vereinigung der gelösten Substanz mit dem Pulver.
3. Die Trennung der Luftschicht von demselben.

Die Versuche von Martini haben ergeben, daß allgemein die größte Wärmeentwickelung stattfindet, wenn die Wasserkapazität der Substanz gerade gesättigt ist, und daß die Wärmemenge nahezu proportional der absorbierten Flüssigkeitsmenge ist. Ferner hat er die Ansicht ausgesprochen, daß die Wärmeentwickelung zum Teil daher rührt, daß das der Oberfläche unmittelbar anliegende Wasser in den festen Aggregatszustand übergeht. Jedoch wird diese Ansicht durch die Versuche von Bellati und Finazzi (13) nicht bestätigt. Schließlich seien hier noch die Versuche von Parks (16) erwähnt, welcher eine Beziehung gesucht hat zwischen der Größe der Wärmemenge, welche beim Benetzen eines pulverförmigen Körpers entwickelt wird, und der Größe der Oberfläche des benetzten Körpers. Er findet, daß, wenn Kieselsäure, Sand oder Glaswolle bei derselben Temperatur mit Wasser in Berührung gebracht werden, die entwickelte Wärme der Oberfläche des der Benetzung unterworfenen Körpers proportional ist. Ferner hat Parks untersucht, in welcher Weise sich die Wärmeentwickelung mit der Temperatur ändert. Er findet, daß die entwickelte Wärmemenge der absoluten Temperatur annähernd proportional ist.

3. Theoretisches.

Schon aus dem Vorhergehenden wird man den Eindruck gewinnen müssen, daß die Annahme, die Temperaturänderungen beim Benetzen entstehen durch Kompression, am meisten für sich hat. Unter dieser Annahme muß aber bei Wasser unter 4° eine Abkühlung eintreten, wie aus folgender Betrachtung hervorgeht: Wird eine Flüssigkeit komprimiert, so gilt unter der Voraussetzung eines adiabatischen Prozesses nach W. Thomson die folgende Beziehung zwischen Druckzunahme und Temperaturänderung:

$$dt = \frac{T \cdot \alpha}{E \cdot c_p \cdot \varrho_0} \cdot dp,$$

Digitized by Google

wo dp die Änderung des Druckes, dt diejenige der Temperatur, T die absolute Temperatur, α den wahren kubischen Ausdehnungskoeffizienten, E das mechanische Wärmeäquivalent, c_p die spezifische Wärme bei konstantem Drucke, ϱ_0 die Dichte der Substanz bei 0^0 bezeichnet. Hieraus folgt:

$$dp = dt \cdot \frac{E \cdot c_p \cdot \varrho_0}{T \cdot \alpha}.$$

Handelt es sich also um Wasser, so folgt, daß eine Verdichtung desselben zwischen 0 und 4^0, wo α negativ ist, eine Abkühlung, über 4^0 eine Erwärmung zur Folge haben muß. Diese theoretische Schlußfolge erscheint durch die Kompressionsversuche von Joule (17) bestätigt worden. Allerdings hat Joule nur Drucke bis zu 26,19 kg auf 1 qcm angewendet, während hier weit höhere Drucke in Betracht kommen. Setzt man nämlich, um sich hiervon eine Vorstellung zu machen, mit Meissner (p. 18, Anmerkung) in der für dp geltenden Formel $dt = 4{,}5^0$, $c_p = 1{,}0006$, $\varrho_0 = 0{,}0001$ kg, $t = 10{,}7^0$, also $T = 283{,}7^0$, $\alpha = 0.00011$, so ergibt sich ein Druck von 6110,6 kg auf 1 qcm oder von 5913,6 Atm.

4. Eigene Versuche.

a) Methode.

Zur Prüfung der vorliegenden Frage wurde folgende Methode eingeschlagen: Die Temperatur des zu prüfenden Gemisches wurde mit einem Thermoelement (Kupfer–Konstantanelement) gemessen. Um die jeweilige elektromotorische Kraft zu bestimmen, wurde ein d'Arsonvalsches Galvanometer nach Einschaltung eines geeigneten Widerstandes zur Anwendung gebracht. Es wurde nun zunächst die absolute Empfindlichkeit dieses Meßapparates geprüft, indem die elektromotorische Kraft eines genau geprüften Volt-Ampèremeters mit derjenigen des Thermoelementes bei verschiedenen Temperaturen verglichen wurde. Letztere wurden dadurch erzielt, daß die Lötstelle sowohl mit sehr kaltem, als auch mit sehr warmem Wasser hintereinander in Berührung gebracht wurde. Durch einen gleichzeitig eingeschalteten Widerstandskasten konnte die Empfindlichkeit innerhalb gewisser Grenzen reguliert werden. Man findet so einerseits welcher Stromstärke, andererseits welcher Temperaturdifferenz eine bestimmte Anzahl von Skalen-

Digitized by Google

teilen am Galvanometer entsprechen. Aus dem Vergleich beider Messungen berechnete sich die absolute Empfindlichkeit derart, daß 1° C. einem Werte von 0,000000186 Amp. entsprach. Die Versuche wurden nun in der Weise angestellt, daß sowohl das zu untersuchende Pulver, als auch das Wasser, mit dem es vermengt werden sollte, in ein gemeinsames Wasserbad gestellt wurden, so daß nach längerem Stehen sowohl Wasser als auch Pulver die gleiche Temperatur annehmen mußten. Auch wurde die Gleichheit der Temperatur thermometrisch festgestellt. Nun wurde die Lötstelle des Thermoelementes mit dem Pulver bez. dem Wasser in Berührung gebracht und die Einstellung des Galvanometers abgewartet; hierauf wurde schnell, so daß eine Temperaturänderung ausgeschlossen war, das Wasser zum Pulver bez. das Pulver zum Wasser geschüttet und der Ausschlag beobachtet. Es ließ sich sodann berechnen, welcher Temperaturänderung derselbe entsprach. Bei den Versuchen bei niedriger Temperatur wurde das Wasserbad längere Zeit bei Frostwetter ins Freie gebracht, so daß ein Gemisch von Eis und Wasser entstand. Es wurde auf diese Weise für die Dauer eines Versuches eine genügende Temperaturkonstanz erzielt. Auch dadurch, daß das ganze Wasserbad in Eis oder Schnee gepackt wurde, ließ sich dieser Erfolg erlangen. In letzterem Falle konnte sogar eine bessere Wärmeisolation in der Weise erreicht werden, daß das Gefäß mit Schnee in ein Luftbad gebracht und dieses ganze System abermals in Schnee eingehüllt wurde. Bei den quantitativen Versuchen wurden natürlich abgewogene Mengen von Substanz und Wasser vermischt. Als trockene Substanz wurde nicht nur Glaspulver und Kieselsäure wie bei Meissner verwendet, sondern auch gewaschener Seesand, ausgewaschener Ballastsand und Maurersand. Natürlich wurde durch Ausglühen der Substanz dieselbe völlig wasserfrei gemacht. Die Konstanz der Temperatur während eines Versuches war in allen Fällen eine gute.

b) Versuche qualitativer Art.

1. Versuche mit Wasser über 4° C.

In Übereinstimmung mit der Theorie, sowie mit sämtlichen früheren Versuchen auf diesem Gebiete, ergab sich beim

Digitized by Google

Mischen von Kieselsäure sowie Sand mit Wasser von gleicher Temperatur deutliche Erwärmung. Um dies festzustellen, wurden für jede Substanz mehrere Versuchsreihen angestellt, welche sämtlich zu dem gleichen Ergebnisse führten. Ich begnüge mich daher damit, für jede Substanz je eine Versuchsreihe anzuführen. Bemerkt sei hier gleich, daß die Versuche mit Glaspulver in Übereinstimmung mit Meissner überhaupt keine Reaktion ergaben, weder über noch unter 4°. Es ist in der folgenden Übersicht daher nur Kieselsäure, gewaschener Seesand, ausgewaschener Ballastsand und Maurersand berücksichtigt. Bei allen folgenden Angaben bedeuten zunehmende Skalenteile Erwärmung, abnehmende Skalenteile Abkühlung.

Substanz	Stand des Galvanometers vor der Mischung	Stand des Galvanometers nach der Mischung	Temperatur ° C.
Kieselsäure	55,8	58,1	16,3
Seesand	32,0	35,0	16,8
Ballastsand	34,2	34,8	17,2
Maurersand	48,3	49,1	17,5

Diese Zahlen sind durchaus in Übereinstimmung mit allen bisherigen Erfahrungen. Es kann daher sofort zu den Versuchen mit Wasser unter 4° übergegangen werden.

2. Versuche mit Wasser unter 4° C.

Zur Erläuterung derselben mögen folgende Versuchsreihen angeführt werden. Um jeden Einfluß etwaiger Temperaturänderungen auszuschließen, wurde die beschriebene Methode in der Weise modifiziert, daß nach der Mischung des Wassers mit dem Pulver die Lötstelle noch einmal in das nicht mit dem Pulver vermischte Wasser getaucht wurde, sodann wieder in die Mischung etc. Während im ersteren Falle stets Abkühlung eintrat, erfolgte bei Berührung mit dem unvermischten Wasser wieder Erwärmung, sodann wieder Abkühlung etc., wie es die Theorie erfordert. Auch entsprach die Tatsache der Theorie, daß sich bei 3,9° (also rund 4° C.) überhaupt

Digitized by Google

keine Reaktion zeigte. Es mögen nun folgende Versuchsreihen aufgeführt werden.

Substanz	Kiesel-säure	Kiesel-säure	Kiesel-säure	Kiesel-säure
Temperatur	1,6 bis 2,6	2,6 bis 3,4	0,55	0,00° C.
Lötstelle nur im Wasser . .	246,2	247,3	259,8	256,2
„ im Gemisch . . .	244,2	246,3	259,2	256,0
„ nur im Wasser . .	246,2	249,4	258,8	256,8
„ im Gemisch . . .	244,8	247,2	258,8	255,2
„ nur im Wasser . .		249,7	259,3	256,3
„ im Gemisch . . .		248,0	257,3	255,0
Mittel Lötstelle nur im Wasser	246,2	248,8	259,3	256,4
„ im Gemisch	244,5	247,2	258,4	255,4

Substanz	Seesand	Seesand	Ballast-sand	Maurer-sand
Temperatur	0,35	0,00	2,8	3,0° C.
Lötstelle nur im Wasser . .	259,8	256,0	270,2	269,9
„ im Gemisch . . .	257,9	253,0	270,0	269,0
„ nur im Wasser . .	257,8	256,8		
„ im Gemisch . . .	257,2	254,0		
„ nur im Wasser . .	258,1	258,0		
„ im Gemisch . . .	257,3	254,0		
„ nur im Wasser . .	258,8	259,2		
Mittel Lötstelle nur im Wasser	258,6	257,5	270,2	269,9
„ im Gemisch	257,5	253,7	270,0	269,0

Man sieht in allen Fällen durchgängig die Tatsache bestätigt, daß, wenn Wasser unter 4° in poröse Körper eindringt, auf jeden Fall eine Abkühlung erfolgt, was mit den Forderungen der Theorie sowie mit den Versuchen, namentlich Jungks, übereinstimmt. Dagegen scheinen die Beobachtungen Meissners mit Kieselsäure diesen Ergebnissen zu widersprechen. Es muß aber erwogen werden, daß Meissner lediglich Beobachtungen mit Kieselsäure mitgeteilt hat und daß auch er, wenn das aus Kieselsäure und Wasser bestehende Gemisch nicht beständig

Digitized by Google

durch Umrühren in Bewegung erhalten wurde, starke Abkühlungen beobachtete. Jedenfalls scheinen die vorliegenden Versuche, welche bei jeder sich darbietenden Gelegenheit ausgeführt wurden, da sie sich auf verschiedene poröse Substanzen beziehen, in dieser Hinsicht eine etwas weiter gehende Gültigkeit beanspruchen zu dürfen als die Meissnerschen. Eine Eigentümlichkeit im Verhalten der Kieselsäure muß noch hervorgehoben werden. Schüttet man nämlich Wasser zur Kieselsäure, so kann auch bei unter 4° C. im ersten Augenblicke eine minimale Erwärmung sich geltend machen, welche aber sehr schnell aufhört und in Abkühlung übergeht. Man kann sich vorstellen, daß im ersten Augenblick infolge des plötzlichen Eindringens des Wassers die Luft stark komprimiert wird, während erst später, wenn die Kompression des Wassers zur Geltung kommt, eine Abkühlung eintritt. Dementsprechend trat die Erscheinung dann auch nicht ein, wenn umgekehrt die Kieselsäure zum Wasser geschüttet wurde.

c) Versuche quantitativer Art.

Es wurden zunächst einige Versuche angestellt, um den Einfluß 1. der freien Oberfläche des Sandes, 2. der Temperatur auf das Resultat festzustellen. Es wurde daher mit einem Reagensglas von 2,5 mm Durchmesser eine Versuchsreihe angestellt und sodann eine andere, bei welcher sich der Sand in einem Becherglase von 6 mm Durchmesser befand. In Übereinstimmung mit Parks wurde gefunden, daß bei größerer Oberfläche auch die Wärmeentwickelung größer ist. Ebenso haben die Versuche bei verschiedenen Temperaturen ergeben, daß mit zunehmender Temperatur auch die Wärmeentwickelung zunimmt. Dies Ergebnis ist jedenfalls in Übereinstimmung mit den schon erwähnten Resultaten von Parks. Diese Fragen hier noch eingehender zu untersuchen, erschien schon aus dem Grunde nicht erforderlich, weil dieselben von Parks, wie bereits eingangs dargetan wurde, auch quantitativ sehr genau untersucht worden sind. Es schien aber doch angebracht zu sein, noch einmal orientierende Versuche in dieser Hinsicht anzustellen, um die Bedingungen festzulegen, unter denen die nachfolgenden quantitativen Versuche ausgeführt werden konnten. Es wurden bei denselben stets Reagensgläser von nahezu gleicher

Digitized by Google

Oberfläche verwendet; außerdem wurde meist bei Temperaturen gearbeitet, welche der Zimmertemperatur möglichst entsprachen. Bei Temperaturen nnter 4° gelang es nicht, gute quantitative Versuchsreihen zu erhalten, da die Temperatur für diesen Zweck nicht lange genug konstant erhalten werden konnte, indem die Zeit, welche für einen quantitativen Versuch erforderlich ist, eine bedeutend längere ist als diejenige, die ein qualitativer Versuch in Anspruch nimmt. In den folgenden Tabellen sind unter dt die beobachteten Temperaturänderungen, unter Q die hieraus berechneten Wärmemengen aufgeführt. Letztere sind nach der Formel:

$$Q = (w + k \,.\, s)\, d\, t$$

berechnet, worin w die Gewichtsmenge Wasser, k die Gewichtsmenge pulverisierter Substanz, s die spezifische Wärme der letzteren bedeutet. Es mögen nunmehr hier die quantitativen Versuche in tabellarischer Form folgen:

	Galvanometer	dt	Q reduziert auf 10 g Substanz	
1. Reihe. 20 g gewaschener Seesand gemischt mit:				
1,0 g Wasser	73,0	0,26	0,6	Nulllage = 71,8 t = 9,0°
1,5 g „	73,5	0,36	1,0	
2,0 g „	73,8	0,43	1,3	
2,5 g „	74,0	0,47	1,5	
3,0 g „	74,0	0,47	1,6	
4,0 g „	73,7	0,40	1,6	
2. Reihe. Kieselsäure.				
10 g Kieselsäure bei 16,3° C., gemischt mit:				
5 g Wasser	57,8	0,27	1,89	Nulllage = 55,8
10 g „	58,0	0,30	3,60	
15 g „	58,2	0,32	5,44	
20 g „	57,9	0,28	6,16	
3. Reihe. 10 g ausgewaschener Ballastsand, bei 17,2° C. gemischt mit:				
1 g Wasser	34,5	0,06	0,2	Nulllage = 34,2
5 g „	34,8	0,16	1,1	
10 g „	34,6	0,12	1,4	
20 g „	34,5	0,06	1,4	

Digitized by Google

4. Reihe. 10 g trockener Maurersand bei 17,5° C.

Gemischt mit	Galvanometer: Lötstelle nur im Wasser. Mittel der Beobachtungen	Galvanometer: Lötstelle im Gemisch. Mittel der Beobachtungen	dt	Q reduz. auf 10 g Substanz	
1 g Wasser	48,5	49,1	0,13	0,39	Lötstelle des Thermoelementes abwechselnd im Wasser und im Gemisch.
5 g „	48,3	49,0	0,15	1,05	
10 g „	48,2	48,7	0,11	1,32	
15 g „	48,2	48,6	0,09	1,53	

Diese quantitativen Versuche gestatten vor allen Dingen die Beantwortung der Frage: „Wieviel Wasser muß man zu der pulverisierten Substanz hinzufügen, um das Auftreten einer möglichst großen Wärmemenge zu erzielen?“ In der Tat wird man bei Betrachtung der Reihen sehen, daß die Erwärmung überall, nachdem sie bei einem gewissen Mischungsverhältnis ein Maximum erreicht hat, bei Hinzufügen von noch mehr Wasser wieder abnimmt. Das Mischungsverhältnis nun, welches das Auftreten einer möglichst großen Wärmemenge bedingt, berechnet sich nun für die einzelnen Beobachtungsreihen bezogen auf je 10 g Substanz folgendermaßen:

Anzahl von Gramm Wasser auf je 10 g Substanz	Art der Substanz
1,5	Gewaschener Seesand
> 18	Kieselsäure
10	Ausgewaschener Ballastsand
> 10	Trockener Maurersand

Man ersieht hieraus, daß die einer Substanzmenge von 10 g entsprechende Wassermenge eine sehr verschiedene ist. Dieselbe ist bei gewaschenem Seesand besonders klein, bei Kieselsäure bei weitem am größten. Für den benutzten ausgewaschenen Ballastsand ergab sich, daß das günstigste Mischungsverhältnis dann stattfand, wenn von Wasser und pulverisierter Substanz gleiche Gewichtsmengen gemischt wurden. Die gefundenen Zahlen scheinen nun ein Maß für die Grobkörnigkeit[1]) der Substanz zu geben. Die sehr fein-

1) Über den Einfluß der Grobkörnigkeit siehe auch die hierauf bezüglichen Untersuchungen von W. Spring (Literaturverzeichnis Nr. 15).

Digitized by Google

körnige Kieselsäure braucht auch bei weitem am meisten Wasser für das Zustandekommen des günstigsten Mischungsverhältnisses. Weitere quantitative Gesetzmäßigkeiten ließen sich aus den vorstehenden Versuchen nicht ableiten.

5. Allgemeine Zusammenfassung der Ergebnisse.

Als allgemeine Ergebnisse der vorstehenden Untersuchung kann man folgende Sätze ansehen:

1. Beim Benetzen von Sand oder Kieselsäure mit Wasser entsteht bei Temperaturen über 4° Erwärmung.

2. Beim Benetzen von Sand oder Kieselsäure mit Wasser entsteht bei Temperaturen unter 4° Abkühlung.

3. Die quantitativen Versuche ergaben bei einem bestimmten Mischungsverhältnis ein Maximum der Temperaturänderung. Die größte entwickelte Wärmemenge wurde beobachtet beim Mischen von 10 g Kieselsäure mit 20 g Wasser bei einer Temperatur von 16,3° C.; sie betrug 6,16 g-cal.

4. Bei genau 4° tritt beim Benetzen von Kieselsäure oder Sand mit Wasser der Theorie entsprechend keinerlei Temperaturänderung ein.

Um noch einmal auf die eingangs erwähnte Eishöhlentheorie[1]) meines Vaters zurückzukommen, so dürfte durch diese Versuche dargetan sein, daß die physikalische Grundlage, auf welcher er seine Theorie aufbaute, eine durchaus richtige ist und daß daher auch kein Grund vorhanden ist, dieselbe aus physikalischen Gründen in Zweifel zu ziehen.

Die vorstehenden Versuche wurden im physikalischen Laboratorium der landwirtschaftlichen Hochschule zu Berlin im Winter 1903/1904 ausgeführt. Hrn. Prof. Börnstein möchte ich auch an dieser Stelle meinen Dank für die vielfachen Anregungen, sowie für das Interesse aussprechen, welches er während der ganzen Untersuchung dem Fortgang der Arbeit entgegengebrachte. Ebenso möchte ich es nicht unterlassen, Hrn. Dr. Volkmann für die zahlreichen Ratschläge in experimenteller Hinsicht zu danken.

1) Die Eishöhlenfrage wird auch in einer Abhandlung von A. Kirschmann (Literaturverzeichnis Nr. 14) kurz behandelt, doch findet sich in derselben keine Erörterung der vorstehenden Theorie.

Digitized by Google

Literatur.

1) C. S. M. Pouillet, Gilberts Ann. **73.** p. 356; Schweigg. Journ. 1882; Ann. de Chim. et de phys. **20.** p. 141.

2) Ventzke, Dinglers Journ. **129.** p. 144.

3) C. G. Jungk, Über die Temperaturerniedrigung bei der Absorption des Wassers durch feste, poröse Körper. Pogg. Ann. **125.** p. 292—308. 1865.

4) G. Rose, Über die Fehler, welche in der Bestimmung der spezifischen Gewichte der Körper entstehen, wenn man dieselben im Zustande der feinsten Verteilung wägt. Pogg. Ann. **73.** p. 1—18; Polyt. Centralbl. 1048. p. 171.

5) Beobachtungen von A. Mousson (Pogg. Ann. **105.** p. 161) und L. Dufour (Pogg. Ann. **114.** p. 530).

6) W. Thomson, Pogg. Ann. **81.** p. 161.

7) F. Meissner, Über die beim Benetzen pulverförmiger Körper auftretende Wärmetönung. Inaug.-Diss. Strassburg 1886. Mit einer Tafel. Druck von Metzger & Wittig, Leipzig.

8) G. Gore, Changes of temperature caused by contact of liquids with powdered silica. Proc. Birmingham Phil. Soc. (1) **9.** p. 240. 1893; Phil. Mag. (5) **37.** p. 306—316. 1894.

9) Ergänzung zu 8. Phil. Mag. (5) **44.** p. 205—206.

10) T. Martini, Intorno al calore che si svolge nel bagnare le polveri. Nuove richerche termometriche e calorimetriche. Cim. (4) **7.** p. 396—402. 1898; Atti Ist. Ven. (7) **9.** p. 927—966. 1897/98; Fortschr. d. Phys. Abt. 1. 1898, p. 219. 1899, p. 248.

11) G. Ercolini, Wärmeentwickelung beim Benetzen pulverförmiger Körper (zwei Arbeiten). (Calore svolto nel bagnare le polveri.) Cim. (4) **9.** p. 110—116. 1899; l. c. p. 446—448; Fortschr. d. Phys. Abt. 1. p. 230. 1899.

12) S. Lagergren, Über die beim Benetzen fein verteilter Körper auftretende Wärmetönung. Beh. Sv. Vet. Ak. Handl. (2) **24.** Nr. 5. 14 pp. 1899; Fortschr. d. Phys. Abt. 1. p. 230. 1899.

13) M. Bellati u. L. Finazzi, Sul calore che si produce bagnando le polveri. Sep.-Abdr. Atti di Veneto **61.** p. 503—524. 1902; Fortsch. d. Phys. Soc. June 1902; Chem. News **86.** p. 21. 1902; Proc. Phys. Soc. **18.** p. 253—269. 1902; Phil. Mag. (6) **4.** p. 240—253. 1902; Fortsch. d. Phys. Abt. 2. p. 306—307. 1902.

14) A. Kirschmann, Über Eisgewinnung und künstliche Vergletscherung. Physik. Zeitschr. **4.** Nr. 27. p. 797—799. 1903.

15) W. Spring, Einige Untersuchungen über die Durchtränkung des Sandes durch Flüssigkeiten und Gase, sowie über seine Sackung (Sep.-Abdr. aus Bull. d. Soc. Belg. d. Géol. **17.** p. 13—33. 1903); Beibl. **28.** p. 92—93. 1904. [Verfasser weist darauf hin, daß die mehr oder weniger große Grobkörnigkeit des Sandes eine Rolle spielt.]

16) G. J. Parks, On the heat evolved or absorbed when a liquid is brought in contact with a finely divided solid. Phys. Soc. June 1902; Chem. News **86.** p. 21. 1902; Proc. Phys. Soc. **18.** p. 253—269. 1902; Phil. Mag. (6) **4.** p. 240—253. 1902; Fortschr. d. Phys. Abt. 2. p. 306—367. 1902.

17) P. Joule, Phil. Trans. **149.** p. 135. 1859.

(Eingegangen 20. November 1904.)

Digitized by Google

4. *Zur Theorie des Maxwell-Boltzmannschen Gesetzes;* von G. Jäger.

In der Abhandlung „Das Maxwellsche Verteilungsgesetz der Geschwindigkeiten der Moleküle in Gasen und Flüssigkeiten“ [1]) habe ich einen neuen Weg gezeigt, dieses Gesetz zu finden. Es wurde dabei von einer Spezialannahme folgender Art ausgegangen. In einem zylindrischen Gefäß (Fig. 1) denken wir uns eine ideale Ebene EE' senkrecht zur Zylinderachse von der Eigenschaft, daß jede Molekel des im Gefäß befindlichen Gases, welche die Ebene von oben nach unten passiert, einen Zuwachs a seiner kinetischen Energie erfährt. Einen Verlust an Energie von derselben Größe erleiden die Molekeln, welche von unten nach oben durch die Ebene EE' fliegen. Diese Anordnung wollen wir nun benutzen, um auf einem neuen Wege zum Maxwellschen Verteilungsgesetz der Geschwindigkeiten der Molekeln zu gelangen. [2])

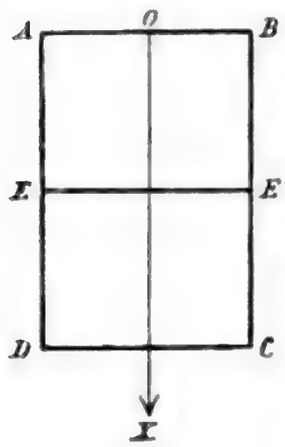


Fig. 1.

Wir setzen, wie es bei allen diesbezüglichen Theorien geschieht, voraus, daß sowohl im oberen als im unteren Teil des Gefäßes das Gas „molar“ und „molekular ungeordnet“ und daß das Verteilungsgesetz von der Dichte des Gases unabhängig ist. Die Zahl der Molekeln in der Volumeinheit im oberen Teil des Gefäßes sei N_0, im unteren N_1. Die Wahrscheinlichkeit, daß eine Molekel eine Geschwindigkeitskomponente senkrecht zur Ebene EE' habe, welche zwischen u und $u + du$ liegt, sei $f(u)\,du$. Dann ist die Zahl dieser Molekeln im oberen Teil des Gefäßes pro Volumeinheit $N_0 f(u)\,du$, im unteren Teil

1) G. Jäger, Ann. d. Phys. **11**. p. 1071. 1903.

2) Vgl. auch G. Jäger, Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. zu Wien **112**. Abt. II a. p. 309 ff. 1903.

Digitized by Google

$N_1 f(u)\,du$. Aus dem oberen Teil fliegen pro Sekunde durch die Flächeneinheit der Ebene EE' $N_0\,u\,f(u)\,du$ Molekeln nach unten. Beim Passieren von EE' erhalten sie den Energiezuwachs a, mithin eine Vergrößerung der Komponente u in u', so daß die Beziehung besteht

$$\frac{m\,u'^2}{2} = \frac{m\,u^2}{2} + a. \tag{1}$$

Gleichzeitig fliegen aus dem unteren Teil des Gefäßes nach oben Molekeln von der Geschwindigkeitskomponente u', deren Zahl pro Sekunde und Flächeneinheit analog durch $N_1\,u'f(u')\,du'$ gegeben ist. Diese Molekeln gelangen mit der Geschwindigkeitskomponente u in den oberen Teil des Gefäßes.

Wir machen nun die Annahme, daß für den Gleichgewichtszustand die nach unten fliegenden Molekeln durch die nach oben fliegenden vollkommen ersetzt werden. Es muß dann

$$N_0\,u\,f(u)\,du = N_1\,u'\,f(u')\,du' \tag{2}$$

sein. Nach Gleichung (1) ist aber, wie man durch Differentiation leicht erhält,

$$u'\,du' = u\,du.$$

Sonach kann Gleichung (2) geschrieben werden

$$N_0 f(u) = N_1 f(u'), \tag{3}$$

welche differenziert

$$N_0 f'(u)\,du = N_1 f'(u')\,du' \tag{4}$$

ergibt. Dividieren wir die Gleichung (4) durch Gleichung (3), so erhalten wir

$$\frac{f'(u)}{f(u)}\,du = \frac{f'(u')}{f(u')}\,du'. \tag{5}$$

Setzen wir nun wieder nach Gleichung (1) $du' = (u/u')\,du$, so wird Gleichung (5)

$$\frac{f'(u)}{f(u)}\,du = \frac{f'(u')}{f(u')} \cdot \frac{u}{u'}\,du$$

oder

$$\frac{1}{u} \cdot \frac{f'(u)}{f(u)} = \frac{1}{u'} \cdot \frac{f'(u')}{f(u')}.$$

Diese Gleichung ist unabhängig von der Dichte des Gases, muß für jeden Wert des u, und da wir die Größe a, welche die Beziehung zwischen u und u' bestimmt, ganz willkürlich

Digitized by Google

wählen können, auch für jeden beliebigen Wert des u' gelten. Das ist aber nur möglich, wenn

$$\frac{1}{u} \cdot \frac{f'(u)}{f(u)} = C$$

ist, wobei wir unter C eine noch näher zu bestimmende Konstante verstehen. Daß aber diese letzte Gleichung unmittelbar zum Maxwellschen Verteilungsgesetz führt, ist schon oft gezeigt worden.[1])

Einen Weg, wie man zur Erweiterung dieses Gesetzes gelangen kann, welche ihm Boltzmann gegeben hat, habe ich in der eingangs zitierten Abhandlung gewiesen. Dieses Gesetz, welches gleichzeitig die Abhängigkeit der Gasdichte von den äußeren Kräften darstellt, ist von uns unter der Annahme abgeleitet worden, daß in jedem Volumelement noch sehr viel Molekeln vorhanden sind. Es ist daher noch zweifelhaft, ob es auch dann Anwendung finden kann, wenn die äußeren Kräfte nur über sehr kleine Räume wirken, in welchen gleichzeitig nur sehr wenig Molekeln vorhanden sein können. Daß das Gesetz auch dann noch gilt, mag vielen selbstverständlich erscheinen. Ich muß gestehen, daß mir die unbeschränkte Gültigkeit des Gesetzes völlig klar erst durch meine eigenen Überlegungen geworden ist, welche ich deshalb im folgenden wiedergeben möchte. Es sei noch darauf hingewiesen, daß das Gesetz auf kleine Räume der eben erwähnten Art Anwendung findet, wo es sich um die Zahl der Molekeln innerhalb der Wirkungssphäre einer bestimmten Molekel handelt, wie z. B. bei der Theorie der Zustandsgleichung, inneren Reibung, Dissoziation etc.

Wir wollen mit folgender Überlegung beginnen. Durch das zylindrische Gefäß $ABCD$ (Fig. 2) denken wir uns zwei ideale parallele Ebenen EE' und FF' gelegt. Das Gefäß sei mit einem einfachen Gas gefüllt.

Betrachten wir ein bestimmtes Volumen unseres Gases, so können wir daraus immer die Zahl N der Moleküle in der Volumeinheit finden, falls wir die Zahl der Molekeln in diesem Volumen durch das Volumen selbst dividieren. Ist unser Gefäß vollkommen geschlossen und wirken auf das Gas keine

1) G. Jäger, Winkelmanns Handb. d. Physik II. 2. p. 522. 1896.

Digitized by Google

äußeren Kräfte, so erhalten wir für die Zahl N immer dieselbe Größe, indem die etwa vorkommenden Abweichungen im Vergleich zu N so klein sind, daß sie vernachlässigt werden können, falls wir zur Berechnung Volumina benutzen, welche eine sehr große Zahl von Molekeln enthalten. Gehen wir jedoch auf entsprechend kleine Räume über, so können die Werte für N sehr verschieden ausfallen. Es liegen auch bereits von verschiedenen Forschern [1]) Versuche vor, die Dichtenverteilung in einem Gase zu berechnen. Nichtsdestoweniger können wir aber auch aus beliebig kleinen Räumen den richtigen Wert für die Zahl N erhalten, wenn wir den Mittelwert der in dem bewußten Raume befindlichen Molekeln über eine genügend lange Zeit bilden. Dabei nehmen wir eine Molekel als in einem bestimmten Raum vorhanden an, wenn deren Schwerpunkt sich daselbst befindet. Unsere Behauptung geht also darauf hinaus, daß, wenn ν die jeweilige Zahl der Molekeln während einer unendlich kleinen Zeit dt in dem beliebig kleinen Volumen ω ist, dann

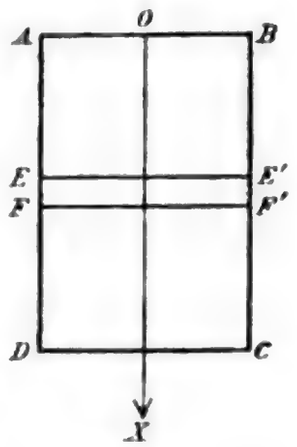


Fig. 2.

$$N = \frac{1}{t_2 - t_1} \int_{t_1}^{t_2} \frac{\nu}{\omega} dt$$

sein muß, vorausgesetzt, daß das Zeitintervall $t_2 - t_1$ genügend groß ist.

Wir können uns dies etwa folgendermaßen klar machen. Die beiden Ebenen EE' und FF' seien einander beliebig nahe; ihre Entfernung sei δ. Die Zahl der Molekeln zwischen den Ebenen wird sich beständig ändern. In der Volumeinheit des Gefäßes seien ν Molekeln mit einer Geschwindigkeitskomponente ξ senkrecht gegen EE', d. h. parallel zur x-Achse vorhanden, die wir gleichzeitig als die Zylinderachse ansehen wollen. Von diesen Molekeln werden $\nu\xi$ in der Sekunde die Flächeneinheit der Ebene EE' passieren. Die Strecke δ

1) Vgl. z. B. M. v. Smoluchowski, Boltzmann-Festschrift p. 626 ff. 1904.

Digitized by Google

zwischen den beiden Ebenen werden sie in der Zeit δ/ξ zurücklegen. Die mittlere Zahl der Molekeln in dem Raume δ, d. h. in einem Zylinder von der Höhe δ und der Grundfläche Eins, ist daher

$$v\,\xi \cdot \frac{\delta}{\xi} = v\,\delta,$$

wobei wir als Zeitintervall die Zeiteinheit benutzt haben, was erlaubt ist, weil wir als solche jede beliebige Zeitgröße wählen können. Dehnen wir diese Überlegung auf alle möglichen Geschwindigkeitskomponenten ξ aus, so ergibt sich als mittlere Zahl der Molekeln im Volumen δ

$$\sum v\,\delta = \delta \sum v = \delta\, N,$$

wobei N jetzt die Zahl sämtlicher Molekeln in der Volumeinheit ist. Die Summierung ist dabei über alle positiven und negativen ξ auszudehnen, d. h. wir ziehen gleichzeitig die Molekeln, welche von oben nach unten, und jene, welche von unten nach oben fliegen, in Betracht.

Dividieren wir jetzt die Zahl der Molekeln im Raume δ durch den Raum selbst, so erhalten wir N als die Zahl der Molekeln in der Volumeinheit. Damit bestätigt sich unsere Behauptung, daß es gleichgültig ist, welchen Raum wir zur Bestimmung der Anzahl der Molekeln in der Volumeinheit oder, was dasselbe heißt, zur Bestimmung der Dichte des Gases benutzen.

Es ist das eine natürlich selbstverständliche Sache, die sich als unmittelbare Folge aus der Annahme ergibt, daß wir es mit einem Gas zu tun haben, welches sowohl „molar" als „molekular ungeordnet" ist. Wir haben jedoch die Auseinandersetzung deshalb so umständlich durchgeführt, weil sie uns im folgenden dienlich sein wird. Unsere bisherige Betrachtung hat auch nur unter der Voraussetzung Gültigkeit, daß der Durchmesser der Wirkungssphären der Molekeln, gleichgültig, ob wir diese als vollkommen elastische Kugeln oder als Kraftzentren ansehen, klein ist gegenüber den mittleren Abständen der Molekeln, daß wir es also mit einem genügend verdünnten Gas zu tun haben.

Wir geben nun den Ebenen EE' und FF' bestimmte physikalische Eigenschaften. Die Ebene EE' soll auf jede

Digitized by Google

Molekel, welche sie durchsetzt, eine Kraft parallel zur x-Achse, also senkrecht nach unten ausüben, so daß beim Passieren dieser Ebene von oben nach unten jede Molekel einen Energiezuwachs a erfährt, von unten nach oben jedoch verliert. Für die Ebene FF' gelte dasselbe in entgegengesetzter Richtung.

Wir nehmen δ so klein an, daß wir jene Fälle, daß eine Molekel zwischen den beiden Ebenen einen Zusammenstoß mit einer anderen erfährt, außer Betracht lassen können. Jede Molekel, welche demnach von oben EE' passiert, geht ungestört durch FF' weiter und umgekehrt.

Wir fragen nun: Wie groß ist jetzt die Zahl der Molekeln in der Volumeinheit zwischen den beiden Ebenen, wenn sie im übrigen Gefäß N ist? Wir wollen wieder in der obigen Weise vorgehen. $\nu\xi$ Molekeln passieren in der Sekunde die Flächeneinheit der Ebene EE', ändern aber beim Passieren ihre Komponente ξ in ξ', und zwar ist nach unserer Annahme $\xi' > \xi$, da jede Molekel den Energiezuwachs a erfährt. Die Zeit, welche eine solche Molekel zwischen den Ebenen zubringt, ist δ/ξ'; die mittlere Zahl dieser herausgehobenen Molekeln im Raum δ ist somit

$$\nu\xi \cdot \frac{\delta}{\xi'} = \nu\delta \frac{\xi}{\xi'},$$

die Gesamtzahl hingegen

$$\sum \nu\delta \frac{\xi}{\xi'} = \delta \sum \frac{\nu\xi}{\xi'} = \delta N \overline{\left(\frac{\xi}{\xi'}\right)},$$

wobei wir unter $\overline{(\xi/\xi')}$ den Mittelwert sämtlicher ξ/ξ' verstehen.

Nun ist aber nach unserer Voraussetzung jedes einzelne ξ/ξ' kleiner als Eins, folglich auch

$$\overline{\left(\frac{\xi}{\xi'}\right)} < 1 \quad \text{und} \quad \delta N \overline{\left(\frac{\xi}{\xi'}\right)} < \delta N$$

oder

$$N \overline{\left(\frac{\xi}{\xi'}\right)} < N.$$

Das heißt zwischen unseren Ebenen ist die Zahl der Molekeln in der Volumeinheit kleiner, und zwar beständig kleiner als im übrigen Gefäß.

In meiner Abhandlung: „Das Maxwellsche Verteilungsgesetz der Geschwindigkeiten der Moleküle in Gasen und

Digitized by Google

Flässigkeiten“[1]) habe ich nun gezeigt, daß im unteren Teil des Gefäßes (Fig. 1) die Dichte des Gases größer sein muß als im oberen. Allerdings wurde dabei vorausgesetzt, daß die Räume so groß seien, daß auch in jedem Volumelement noch sehr viele Molekeln vorhanden sind. Es hat somit den Anschein, als wäre die Möglichkeit vorhanden, daß für sehr kleine Räume bezüglich der Gasdichte andere Gesetze gelten als für genügend große, oder es hätten die hydrostatischen Grundgleichungen für sehr kleine Räume keine Gültigkeit mehr.

Es sei schon jetzt erwähnt, daß dem nicht so ist, sondern daß unser Resultat einen ganz bestimmt definierten Gaszustand voraussetzt, der tatsächlich nicht vorhanden ist. Diese Definition besteht in dem Verlangen, daß zwischen den Ebenen EE' und FF' nie eine Molekel einen Zusammenstoß erfahre, was in Wirklichkeit nicht vorkommt.

Wie leicht man aber geneigt sein kann, die obige Überlegung für bindend anzusehen, geht aus einem anderen Beispiel hervor, welches tatsächlich von anderer Seite angegeben wurde, und etwa in folgendem besteht. Es sollte gezeigt werden, daß sich eine Gastheorie in gleicher Weise wie die bestehende entwickeln lasse, wenn man den Molekeln lediglich Anziehungskräfte beilegt. Sieht man z. B. die Molekeln als Kugeln an, welche beim Zusammentreffen wie Billardbälle wieder auseinander fliegen, so würde man denselben Effekt erzielen, wenn beim Durchschneiden der Wirkungssphären zwei Molekeln sich mit sehr großer Kraft anziehen würden. Sie würden dann einfach durcheinander hindurchfliegen und sich nach der Trennung gerade so bewegen, als hätten wir es mit einem Zusammenstoß vollkommen elastischer Kugeln zu tun gehabt. Ja auch eine Bewegung, wie sie aus der Maxwellschen Annahme, die Molekeln stoßen sich mit Kräften ab, welche verkehrt proportional sind der fünften Potenz ihrer Entfernung, läßt sich durch Anziehungskräfte derselben Art darstellen. Es ist dabei nur die Voraussetzung notwendig, daß jene Fälle, bei welchen sich gleichzeitig mehr als zwei Wirkungssphären durchschneiden, außer Betracht gelassen werden.

---

1) G. Jäger, Ann. d. Phys. **11**. p. 1071 ff. 1903.

Digitized by Google

Hätten wir in Wirklichkeit zwei im übrigen ganz gleiche Gase, nur mit dem Unterschied, daß die Abstoßungskräfte zwischen den Molekeln beim einen, durch analoge Anziehungskräfte beim andern ersetzt wären, so würden sich *tatsächlich* diese beiden Gase *sehr verschieden* verhalten. Daß man nach den obigen Annahmen das *gleiche* Verhalten beider Gase folgerte, rührt davon her, daß man im zweiten Fall ein Gas annahm, welches „molekular geordnet" ist; denn die Forderung, gleichzeitig sollen sich nie mehr als zwei Wirkungssphären durchschneiden, läuft auf eine bestimmte *„molekulare Ordnung"* hinaus, die bei einem wirklichen Gas nie vorkommt. *Vielmehr gilt für alle Fälle jenes bedeutende, von L. Boltzmann gefundene Theorem, welches die Beziehung zwischen Gasdichte und äußeren Kräften feststellt.*

Wir stellten dieses Gesetz in der bereits zitierten Abhandlung folgendermaßen dar. Für die Zahl dN der Molekeln in der Volumeinheit, welche eine Geschwindigkeitskomponente zwischen u und $u + du$ besitzen, erhielten wir den Ausdruck:

$$dN = \frac{N_0}{\alpha\sqrt{\pi}} e^{-\frac{1}{\alpha^2}(u^2 + 2\chi)} du.$$

Hier haben die einzelnen Buchstaben folgende Bedeutung. α ist die wahrscheinlichste Geschwindigkeit der Molekeln, χ das Potential der äußeren Kräfte und N_0 die Zahl der Molekeln in der Volumeinheit an jenen Stellen des Gases, wo $\chi = 0$ wird.

Wir haben die angeführte Formel unter der Annahme abgeleitet, daß jedes in Betracht kommende Volumelement eine sehr große Anzahl von Molekeln enthält. Wir wollen nun zeigen, daß die Formel in gleicher Weise gültig ist, wenn wir die gestellte Annahme fallen lassen; doch werde vorerst folgende Untersuchung gemacht. Wir kehren wieder zu unserem Gefäß Fig. 1 zurück. Die Zahl der Molekeln im oberen Teil, welche eine Geschwindigkeitskomponente zwischen u und $u + du$ senkrecht zur Ebene EE' besitzen, ist pro Volumeinheit nach dem Maxwellschen Gesetz

$$\frac{N_0}{\alpha\sqrt{\pi}} e^{-\frac{u^2}{\alpha^2}} du.$$

Digitized by Google

Die Zahl, welche in der Zeiteinheit durch die Flächeneinheit von diesen Molekeln nach unten wandert, ist somit

$$\text{(I)} \qquad \frac{N_0}{a\sqrt{\pi}}\, u\, e^{-\frac{u^2}{a^2}}\, du.$$

Jede dieser Molekeln gewinnt, wie schon erwähnt, beim Passieren der Ebene EE' den Energiezuwachs a und tritt mit vergrößerter Geschwindigkeitskomponente u' in den unteren Teil des Gefäßes ein.

Zur Erhaltung des Gleichgewichtszustandes müssen ebensoviel Molekeln von der Geschwindigkeitskomponente u' nach oben die Flächeneinheit der Ebene EE' passieren. Deren Zahl ist gemäß dem früheren

$$\frac{N_1}{a\sqrt{\pi}}\, u'\, e^{-\frac{u'^2}{a^2}}\, du'.$$

Da nun

$$u'\, du' = u\, du$$

ist, so erhalten wir durch Einführung der Variabelen u für den letzten Ausdruck

$$\text{(II)} \qquad \frac{N_1}{a\sqrt{\pi}}\, u\, e^{-\frac{1}{a^2}\left(u^2+\frac{2a}{m}\right)}\, du = \frac{N_1}{a\sqrt{\pi}}\, e^{-\frac{2a}{m a^2}}\, u\, e^{-\frac{u^2}{a^2}}\, du.$$

Da die Ausdrücke (I) und (II) einander gleich sein müssen, so ergibt sich ohne weiteres

$$N_1 = N_0\, e^{\frac{2a}{m a^2}},$$

eine Beziehung, die wir ebenfalls schon in der mehrmals erwähnten Abhandlung benutzt haben. Während somit die $\frac{N_1}{a\sqrt{\pi}}\, u'\, e^{-\frac{u'^2}{a^2}}\, du'$ Molekeln, welche nach oben fliegen, vollständig Ersatz durch die aus dem oberen Teil des Gefäßes nach unten fliegenden Molekeln finden, solange $u' > \sqrt{\frac{2a}{m}}$ ist, wird die Stetigkeit in der Verteilung der Geschwindigkeiten dadurch erzielt, daß alle Molekeln, für welche $u' < \sqrt{\frac{2a}{m}}$ ist, an der Ebene EE' reflektiert werden.

Wir kehren wieder zur Fig. 2 zurück, wollen jetzt aber annehmen, daß die Kräfte, welche auf die Molekeln beim

Digitized by Google

Passieren der Ebenen EE' und FF' wirken, untereinander und mit der x-Achse gleichgerichtet sind. Hat daher eine Molekel eine Geschwindigkeitskomponente in der Richtung der x-Achse, so erlangt sie beim Passieren der Ebene EE' den Energiezuwachs a_1; fliegt sie in derselben Richtung durch die Ebene FF', so wächst ihre Energie um a_2. Nach den Entwickelungen der bereits genannten Abhandlung, sowie nach der eben gemachten Ableitung ist direkt klar, daß, wenn wir die Zahl der Molekeln in der Volumeinheit des oberen Teiles des Gefäßes mit N_0 bezeichnen, die entsprechende Zahl im unteren Teil

$$N_2 = N_0 e^{\frac{2(a_1 + a_2)}{m\alpha^2}}$$

ist. Es ist ferner bekannt, daß in beiden Teilen des Gefäßes das Maxwellsche Verteilungsgesetz der Geschwindigkeiten gültig ist.

Fliegt nun eine Molekel mit der Geschwindigkeitskomponente u'' von unten durch die Ebene FF', so erfährt sie eine Verminderung der Geschwindigkeit, und sie geht mit der Komponente u' zwischen $F'F'$ und EE' weiter nach oben. Beim Passieren der Ebene EE' tritt eine neue Verminderung ein, so daß sie mit der Komponente u in den oberen Teil des Gefäßes gelangt. Dabei bestehen die Beziehungen

$$\frac{m u''^2}{2} = \frac{m u'^2}{2} + a_2,$$

$$\frac{m u'^2}{2} = \frac{m u^2}{2} + a_1.$$

Zur Erhaltung des Beharrungszustandes muß nun jede Molekel, welche die Ebene EE' nach oben passiert, durch eine gleichwertige, von oben kommende ersetzt werden. Die Zahl der Molekeln, welche den unteren Teil des Gefäßes mit der Geschwindigkeit u'' verlassen und in den oberen Teil eintreten, ist pro Zeit- und Flächeneinheit wiederum

$$\frac{N_2}{\alpha\sqrt{\pi}} u'' e^{-\frac{u''^2}{\alpha^2}} du'' = \frac{N_2}{\alpha\sqrt{\pi}} u' e^{-\frac{1}{\alpha^2}\left(u'^2 + \frac{2a_2}{m}\right)} du'$$

$$= \frac{N_2}{\alpha\sqrt{\pi}} u e^{-\frac{1}{\alpha^2}\left(u^2 + \frac{2a_1}{m} + \frac{2a_2}{m}\right)} du = \frac{N_2 e^{-2\left(\frac{a_1 + a_2}{m u^2}\right)}}{\alpha\sqrt{\pi}} u e^{-\frac{u^2}{\alpha^2}} du$$

$$= \frac{N_0}{\alpha\sqrt{\pi}} u e^{-\frac{u^2}{\alpha^2}} du.$$

Digitized by Google

Der letzte Ausdruck in dieser Gleichung entspricht aber vollkommen der Zahl der Molekeln, welche eine Geschwindigkeitskomponente zwischen u und $u + du$ senkrecht nach unten haben und pro Flächen- und Zeiteinheit aus dem oberen Teil des Gefäßes nach unten durch die Ebene EE' fliegen. Unterhalb EE' verwandelt sich die Komponente u jedoch in u', welches größer ist als u. Diese Geschwindigkeit u' wird beibehalten bis zum Auftreffen auf FF'. Wiederum ist Stetigkeit in der Verteilung der Geschwindigkeiten aller von EE' nach FF' gehenden Molekeln vorhanden, da alle u', welche kleiner als $\sqrt{\frac{2a_1}{m}}$ sind, ihre Ergänzung in den an EE' reflektierten Molekeln finden. Es tritt also durch FF' pro Flächen- und Zeiteinheit in den Raum zwischen EE' und FF' die Zahl

$$\frac{N_2 e^{-\frac{2a_2}{m\alpha^2}}}{\alpha\sqrt{\pi}} u' e^{-\frac{u'^2}{\alpha^2}} du'$$

ein, welche eine Geschwindigkeit zwischen u' und $u' + du'$ besitzen. Da diese Molekeln entweder direkt an EE' reflektiert werden oder, wenn dies nicht geschieht, die von oben neu eintretenden Molekeln denselben Effekt haben, als würden einfach sämtliche von unten kommenden Molekeln an EE' reflektiert, so ist die Zeit, welche die Molekeln in dem Raum zwischen den Ebenen EE' und FF', deren Abstand wiederum δ sein soll, verweilen, $2\delta/u'$. Multiplizieren wir diese Zeit mit der Anzahl der in der Zeiteinheit durch die Flächeneinheit von unten eintretenden Molekeln, so erhalten wir die Zahl der Molekeln, welche im Mittel im Raum δ vorhanden sind und eine Geschwindigkeit zwischen u' und $u' + du'$ besitzen. Diese ist demnach

$$\frac{N_2 e^{-\frac{2a_2}{m\alpha^2}}}{\alpha\sqrt{\pi}} e^{-\frac{u'^2}{\alpha^2}} du' \delta.$$

Dividieren wir durch δ, so erhalten wir die Zahl derartiger Molekeln in der Volumeinheit. Diese ist also

$$\frac{N_2 e^{-\frac{2a_2}{m\alpha^2}}}{\alpha\sqrt{\pi}} e^{-\frac{u'^2}{\alpha^2}} du'.$$

Digitized by Google

Wir haben also wieder eine Anordnung nach dem Maxwellschen Verteilungsgesetz vor uns, wobei die Gesamtzahl der in der Volumeinheit enthaltenen Molekeln

$$N_1 = N_2 e^{-\frac{2 a_1}{m a^2}}$$

ist. Das ist aber jene Zahl, welche vom Maxwell-Boltzmannschen Gesetz verlangt wird.

Unsere Betrachtung verlangt aber noch eine Ergänzung. Wir erhielten nur deshalb in dem Raum zwischen EE' und FF' die Maxwell-Boltzmannsche Verteilung, weil die Kräfte, welche in den Ebenen auf die Gasmolekeln wirken, gleichgerichtet sind, so daß von oben nach unten die Dichte des Gases wächst. In dem eingangs betrachteten Falle war die Annahme so, daß die Kräfte in den Ebenen EE' und FF' gegen das Innere des von diesem begrenzten Raumes wirken, und wir konnten dann scheinbar auch einen möglichen Beharrungszustand ableiten, der *nicht* dem Maxwell-Boltzmannschen Verteilungsgesetz folgte. Soll die zuletzt gemachte Überlegung einspruchsfrei sein, so müssen noch die Zusammenstöße in Betracht gezogen werden, welche die Molekeln zwischen EE' und FF' machen.

Erfährt eine Molekel in dem genannten Raum einen Zusammenstoß, so wird die Regel die sein, daß die stoßende Molekel außerhalb dieses Raumes liegt. Machen wir δ unendlich klein, so wird die Wahrscheinlichkeit, daß beide Molekeln beim Zusammenstoß im Raume δ liegen, unendlich klein höherer Ordnung sein, so daß wir sagen können: Die Zusammenstöße finden so statt, daß die stoßende Molekel außerhalb des in Betracht gezogenen Raumes liegt. Die gestoßenen Molekeln werden ebenfalls wieder Geschwindigkeiten besitzen, welche das Maxwellsche Verteilungsgesetz befolgen, da ja die stoßenden Molekeln im oberen und unteren Teil des Gefäßes nach diesem Gesetz verteilt sind. Betrachten wir daher die gestoßenen Molekeln allein, so werden sie sich nach oben und unten genau den Zahlen N_0 und N_2 proportional verteilen. Nach oben werden nur jene wandern können, deren Geschwindigkeitskomponente $u' > \sqrt{\frac{2 a_1}{m}}$ ist, während nach unten alle Molekeln, auch die an EE' reflektierten, austreten

können. Da nun die Zahl der Zusammenstöße proportional der Anzahl der eintretenden Molekeln ist, so hält sich die Zahl der eintretenden Molekeln, welche einen Stoß erfahren, mit der Zahl der austretenden sowohl nach oben als nach unten im Gleichgewicht. Es wird dadurch an der Verteilung gar nichts geändert.

Die Untersuchung, welche wir für den Fall gemacht haben, daß die Kräfte in den Ebenen EE' und FF' gleichgerichtet sind, lassen sich ohne weiteres auf den Fall übertragen, daß sie entgegengesetzt, aber nach außen gerichtet sind d. h. also: In der Ebene EE' wirkt auf die Molekeln eine Kraft senkrecht nach oben, in der Ebene FF' senkrecht nach unten. Es ist dann im oberen und unteren Teil des Gefäßes die Dichte des Gases größer als im Zwischenraume EE' FF'.

Einer besonderen Überlegung bedarf nur noch der Fall, daß in der Ebene EE' eine Kraft senkrecht nach unten auf die Molekeln wirkt, in der Ebene FF' senkrecht nach oben. Die Arbeit, welche die Kräfte leisten, wenn eine Molekel in der Richtung der Kraft die Ebene EE' bez. FF' passiert, sei wie früher mit a_1 bez. a_2 bezeichnet. Es folgt dann, wie bereits gezeigt wurde, daß

$$N_2 = N_0 e^{\frac{2(a_1 + a_2)}{m a^2}}$$

und daß wieder im oberen und unteren Teil des Gefäßes der Maxwellsche Verteilungszustand realisiert ist. Daraus ergibt sich weiter, daß zwischen den Ebenen EE' und FF' die Stöße, welche die Molekeln erleiden, derart erfolgen, daß die gestoßenen Molekeln ebenfalls das Maxwellsche Verteilungsgesetz befolgen.

Wir nehmen nun $a_1 > a_2$ an, was die Allgemeinheit unserer Betrachtungen nicht beeinträchtigt. Es ist dann die Dichte im unteren Teil des Gefäßes größer als im oberen. Alle Molekeln, welche von oben kommen, passieren die Ebene EE' und FF', alle, welche von unten kommen, können zwar FF', nicht alle jedoch EE' passieren, doch ergänzen sich die von oben kommenden Molekeln mit den an EE' reflektierten so, daß sie innerhalb des Raumes EE' FF' dieselbe Strömung nach unten darstellen, wie die von unten durch FF' kommenden Molekeln sie nach oben bilden. Durch die Zusammen-

Digitized by Google

stöße innerhalb EE' FF' werden jetzt aber auch Geschwindigkeitskomponenten u' erzeugt, welche kleiner sind als $\sqrt{\frac{2a_2}{m}}$. Derartige Molekeln können den Zwischenraum überhaupt nicht mehr verlassen, bis sie durch einen Zusammenstoß wieder eine größere Geschwindigkeitskomponente erlangen. Dies hat eine Ansammlung von Molekeln zur Folge, welche sowohl von EE' als FF' zurückgeworfen werden, also zwischen EE' und FF' hin- und herfliegen. Diese Molekeln müssen sich mit jenen, welche aus dem oberen und unteren Teil des Gefäßes in den Zwischenraum eintreten, so ergänzen, daß sie als Ganzes das Maxwellsche Verteilungsgesetz befolgen; denn nur unter dieser Bedingung erfährt der Verteilungszustand durch die Zusammenstöße keine Veränderung. Nur unter dieser Bedingung haben wir es mit einem Beharrungszustand zu tun. Dadurch, daß die Molekeln von zu kleiner Geschwindigkeitskomponente u' in FF' reflektiert werden, erreichen wir für das oberhalb FF' liegende Gas dasselbe, als wenn wir uns den Gaszustand zwischen EE' und FF' nach unten beliebig weit ausgedehnt denken. Können wir aber das, dann gilt für unseren kleinen Zwischenraum genau dasselbe, wie für beliebig große Räume. Wir haben in unserem kleinen Zwischenraum genau dieselbe Verteilung der Molekeln, als wäre er ein beliebig großer. Wir können mit einem Wort alle jene Überlegungen anwenden, welche wir unter der Annahme gemacht haben, daß in jedem Volumelement noch sehr viele Molekeln enthalten sind. *Es gilt demnach für alle Fälle auch in dem sehr kleinen Raume EE' FF' das Maxwell-Boltzmannsche Gesetz.*

Genau dieselbe Überlegung, welche wir für *einen* sehr kleinen Zwischenraum gemacht haben, können wir für beliebig viele machen. Es wird die Untersuchung und das Resultat kein anderes, wenn wir uns anstatt zwei, beliebig viele sehr nahe aneinander liegende parallele Ebenen in unserem Gefäß denken und jede in der entsprechenden Weise mit Kräften ausstatten.

Nun denken wir uns ein beliebiges Kraftfeld, welches mit einem Gas erfüllt ist. Dieses Kraftfeld sei derart, daß für alle vorkommenden Kräfte ein Potential existiert. Das ganze Feld erfüllen wir mit unendlich viel unendlich nahe aneinander-

Digitized by Google

liegenden Äquipotentialflächen. Auf einer beliebigen Potentialfläche begrenzen wir ein so kleines Stück, daß wir es als eben betrachten können. Auf der ganzen Peripherie dieses Stückes errichten wir Lote und schneiden so ein korrespondierendes Stück aus der benachbarten Potentialfläche heraus. Auf den Raum, den wir so erhalten, können wir direkt unsere früheren Betrachtungen anwenden; denn er unterscheidet sich in nichts von den gemachten Annahmen. Da sich dies aber an jeder Stelle unseres Gases durchführen läßt, so ist bewiesen, daß *wie immer die Kräfte verteilt sein mögen, in allen Fällen für den Beharrungszustand das Maxwell-Boltzmannsche Verteilungsgesetz gültig ist.*

(Eingegangen 18. November 1904.)

Digitized by Google

5. *Über Kapillaritätskonstanten und ihre Bestimmung nach der Methode des Maximaldruckes kleiner Blasen;*[1]) *von Robert Feustel.*

Inhalt: § 1. Einleitung p. 61. § 2. Die Theorie der Methode p. 68. § 3. Beschreibung und Justierung des Apparates p. 70. § 4. Kontrolle der Methode p. 75. § 5. Die Abhängigkeit von der Temperatur und die Kapillaritätskonstanten unterkühlter Flüssigkeiten p. 79. § 6. Beziehung zwischen den Kapillaritätskonstanten und der chemischen Konstitution p. 86.

I. Teil. Die Methode.

§ 1. Einleitung.

Trotz der großen Anzahl von Arbeiten, die nach den verschiedenen Methoden zur Bestimmung von Kapillaritätskonstanten ausgeführt wurden, zeigen die Ergebnisse derselben recht beträchtliche Abweichungen. Ergeben doch die Messungen bei den am genauesten untersuchten Flüssigkeiten, bei Wasser und Quecksilber, für ersteres Abweichungen bis zu 15 Proz., bei letzterem bis über 25 Proz.

In dem Abschnitte „Kapillarität" in Winkelmanns Handbuch hat Hr. F. Braun[2]) die bis zu jener Zeit verwendeten Methoden und damit gewonnenen Resultate eingehend beschrieben und kritisch beleuchtet. Daher kann auf ihn für die bis dahin erschienenen Arbeiten verwiesen werden. Es muß überraschen, daß trotz der Hinweise auf die Fehler und Mängel dieselben in neueren Abhandlungen immer wieder auftreten und den so gewonnenen Ergebnissen der Charakter physikalischer Konstanten beigelegt wird.

Im Jahre 1893 haben die Herren Ramsay und Shields[3]) ihre Untersuchungen „Über die Molekulargewichte der Flüssigkeiten" veröffentlicht, in der sie die Steighöhenmethode zur Ermittelung von Oberflächenspannungen verwendet haben. Bei der Berechnung ihrer Resultate setzen sie dabei den Rand-

1) Straßburger Dissertation.
2) F. Braun, Winkelmanns Handbuch der Physik 1. p. 452. 1891.
3) W. Ramsay u. J. Shields, Zeitschr. f. phys. Chem. 12. p. 433. 1893.

Digitized by Google

winkel aller Flüssigkeiten gleich Null. Als Gründe hierfür führen sie folgendes an:[1])

„Ein Rohr von 0,65 mm im Durchmesser enthielt luftfreien Äther. Es wurde mit einem Druckapparat verbunden und regelmäßig erhitzt. Blasen erschienen im Rohr, und es erwies sich als möglich, sie bei irgend welcher Temperatur ganz stationär zu erhalten; sie stiegen nicht empor. In einem solchen Kapillarrohr ist eine Blase auf ihrem oberen und unteren Ende durch Menisken begrenzt; die Wände des Glasrohres sind zwar naß, aber mit einer so dünnen Schicht überzogen, daß die Flüssigkeit sehr langsam vom oberen zum unteren Teil des Rohres fließt. So bleibt die Blase fast ohne Bewegung; sie steigt indessen doch sehr langsam auf. Verkleinert man die Blasen ..., so nähern sich die zwei gekrümmten Oberflächen der Flüssigkeit; jedoch fängt die Blase erst an zu steigen, wenn der vertikale Durchmesser dem horizontalen gleich ist, d. h. wenn sie beinahe kugelförmig wird. Oberhalb 160° bleibt eine Ätherblase nicht länger stationär, selbst wenn sie lang ist, und mit Alkohol steigt sie oberhalb 220° auf. Diese Temperaturen sind augenscheinlich durch den Durchmesser des Rohres bedingt und hängen von der Stabilität des oberen Meniskus ab; mit einem engeren Rohr haben wir oftmals bemerkt, daß das Aufsteigen erst bei einer höheren Temperatur anfing. Doch war es bei solchen Temperaturen stets notwendig, die Blase zu einer Kugel zusammenzudrücken, ehe das Aufsteigen stattfand.

Hätte nun ein Kontaktwinkel existiert, so wäre es notwendig gewesen, die Blase zusammenzudrücken, bis sie linsenförmig geworden wäre, d. h. bis ihr senkrechter Durchmesser kleiner als ihr horizontaler war. Dies haben wir nie bemerkt, und so ziehen wir den Schluß, daß in Abwesenheit von Luft es keinen Kontaktwinkel gibt."

Wie die Verfasser den Schluß ziehen, ist nicht klar zu erkennen. Man muß wohl annehmen, daß sie meinen, die Bewegung der Blase träte erst dann auf, wenn der Zustand labil geworden ist, und dieser labile Zustand wäre dadurch bedingt, daß der Blase durch äußeren Druck eine solche Ge-

1) l. c. p. 452.

Digitized by Google

stalt aufgezwängt würde, bei der sie die Gefäßwand unter einem Winkel träfe, der größer als der Randwinkel sei.

Nach ihnen wäre also die „*linsenförmige*“ Gestalt der Blase das Kriterium eines endlichen Randwinkels. Ihre Beobachtungen sind aber nicht geeignet, die Schlüsse zu kontrollieren. Denn wie sie beobachteten — sie maßen Durchmesser und Höhe der Blase — konnten sie eine „*linsenähnliche*“ Gestalt nicht von einer „*linsenförmigen*“ unterscheiden. Für erstere aber ist zwar Durchmesser und Höhe verschieden, gleichwohl aber ist der Randwinkel gleich Null. Andererseits könnte sehr wohl eine „*kugelähnliche*“ Gestalt der Blase angegeben werden, bei der Durchmesser und Höhe gleich, dennoch aber der Randwinkel verschieden von Null wäre. (Man vgl. hierzu die Figg. 1 und 2.)

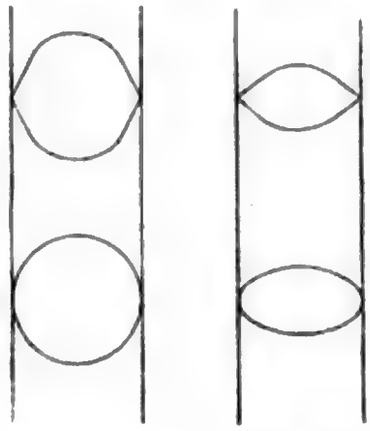


Fig. 1. Fig. 2.

Zudem sind diese Beobachtungen an Äther angestellt, dessen kleine Kapillaritätskonstante ihn zur Beantwortung der gestellten Frage nicht geeignet scheinen läßt.

Auf die Unzulänglichkeit der Schlüsse, die die Herren Ramsay und Shields gezogen haben, weist übrigens schon Hr. Sentis[1]) hin, ohne allerdings seine Bedenken zu begründen.

H. Sentis hat neuerdings nach einer etwas modifizierten Form der Steighöhenmethode die Kapillaritätskonstanten des Wassers und wässeriger Salzlösungen untersucht. Dabei gibt er bei seinen Betrachtungen über den Randwinkel[2]) neben einer Kritik der Quinckeschen Methode zur Ermittelung desselben ein angeblich neues Verfahren zu dessen Bestimmung.

Was den Einwand des Hrn. Sentis gegen die eine Methode von Quincke betrifft, den übrigens Hr. Lohnstein[3]) schon mehrere Jahre vorher erhoben hatte, so braucht nur auf die im gleichen Jahre erschienene Abhandlung von Hrn.

1) H. Sentis, Thèse présentée à la faculté des sciences de Paris p. 67. Grenoble 1897.

2) l. c. p. 68 ff.

3) Th. Lohnstein, Wied. Ann. 53. p. 1063. 1894.

Digitized by Google

Quincke[1]) verwiesen zu werden, in der er sich gegen die Bedenken des Hrn. Lohnstein wendet. Die anderen Methoden des Hrn. Quincke zur Bestimmung des Randwinkels scheinen Hrn. Sentis entgangen zu sein, ebenso diejenige, die von Hrn. Braun[2]) angegeben worden ist.

Bei dem von ihm beschriebenen Verfahren begeht er selbst den Fehler, den er Hrn. Quincke vorwirft; auch sein „Prisma" ist im allgemeinen stetig gekrümmt. Würde er sich von diesem Fehler frei gemacht haben, so hätte er lediglich die Methode von Hrn. Braun realisiert.

Daß er übrigens bei „nassen Wänden" keinen Randwinkel beobachtet hat, ist nichts Neues, denn da man in diesem Falle stetig gekrümmte Flächen hat, kann man nur stetige Bilder beobachten. Und stetige Krümmung muß bei den „nassen Wänden" vorhanden sein, da diese dadurch charakterisiert sind, daß die Oberflächenelemente der Flüssigkeit durch eine Schicht von endlicher Dicke von der Wand getrennt sind.

Die Beobachtungen des Hrn. Sentis können also über den Randwinkel gar keinen Aufschluß geben und beweisen nicht, daß der Randwinkel gleich Null zu setzen ist. Bei ihnen kommt der Randwinkel eben nur nicht zur Geltung.

Wenn also Hr. Gradenwitz[3]) für seine Untersuchungen die Nichtexistenz eines Randwinkels aus den Beobachtungen von Hrn. Sentis für erwiesen hält, so schließt er irrtümlich und die von ihm gegebenen Zahlen können deswegen nicht als exakte Werte der Kapillarkonstanten angesehen werden.

Die Tatsache, daß man in der Herstellung der nassen Wände ein Mittel hat, um den Einfluß des Randwinkels zu eliminieren, hat unter anderen besonders Hr. Volkmann bei seinen ausgedehnten und sehr sorgfältigen Messungen am Wasser[4]) benutzt.

Die Frage aber, unter welchen Umständen man „nasse Wände" hat, ist schwer zu entscheiden. Aus den Beobachtungen der Herren Volkmann und Sentis und aus eigenen

1) G. Quincke, Wied. Ann. **61.** p. 267. 1897.

2) F. Braun, l. c. p. 452.

3) A. Gradenwitz, Inaug.-Diss. p. 24. Breslau 1902; Physik. Zeitschr. **3.** p. 329. 1902.

4) P. Volkmann, Wied. Ann. **56.** p. 457. 1895.

Digitized by Google

Erfahrungen, die ich im Laufe meiner Arbeit an einem mit Wasser gefüllten Manometer sammelte, geht jedenfalls deutlich hervor, wie wenig man bei dem gewöhnlichen Verfahren „nasse Wände" herzustellen, auf deren Realisierung rechnen darf. So sagt Hr. Sentis[1]), auf den sich Hr. Gradenwitz bezieht, „on voit, qu'il est prudent de ne pas trop compter sur la nullité de l'angle de raccordement". Keinesfalls darf man annehmen, daß bloßes Durchspülen der Flüssigkeit genüge, die Wand in eine „nasse" zu verwandeln. Bei den Ablesungen an dem von mir verwendeten Manometer mit weitem Rohre erwies es sich als nach verhältnismäßig kurzer Zeit nötig, die sorgfältige Reinigung der Röhrenwände mit konzentrierter H_2SO_4 und Chromsäure zu wiederholen.

Die Methoden, bei denen die Krümmung gemessen wird, sind in den letzten Jahren mehrfach benutzt worden. So haben damit die Herren G. Meyer[2]), Stöckle[3]) und Siedentopf[4]) Bestimmungen am Quecksilber und letzterer auch an geschmolzenen Metallen ausgeführt. Von den Herren Siedentopf und Lohnstein[5]) ist auch die von Poisson gegebene Theorie, die für Tropfen von kleineren und mittleren Dimensionen nicht ausreicht, vervollständigt worden.

Eine Methode, die nur relative Messungen gestattet, ist von Hrn. Jaeger[6]) angegeben und verwendet worden. Nach ihr führten die Herren Hock[7]) und Linebarger[8]) ihre Bestimmungen von Kapillaritätskonstanten aus. (Über diese Methode, wie über die Arbeit des Hrn. Watmough[9]) vgl. M. Cantor.[10])

Nach der Reflexionsmethode des Hrn. Eötvös[11]), deren

1) H. Sentis, l. c. p. 70.
2) G. Meyer, Wied. Ann. **53.** p. 845. 1894.
3) J. Stöckle, Wied. Ann. **66.** p. 499. 1898.
4) H. Siedentopf, Inaug.-Diss. Göttingen 1897; Wied. Ann. **61.** p. 235. 1897.
5) Th. Lohnstein, Wied. Ann. **54.** p. 713. 1895.
6) G. Jaeger, Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. zu Wien **105.** p. 245. 1896.
7) J. Hock, Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. zu Wien **108.** p. 1516. 1899.
8) C. E. Linebarger, Sill. Journ. (4) **2.** p. 108—122. 1896.
9) W. H. Whatmough, Zeitschr. f. physik. Chem. **39.** p. 129. 1902.
10) M. Cantor, l. c. und Ann. d. Phys. **7.** p. 698. 1902.
11) R. v. Eötvös, Wied. Ann. **27.** p. 448. 1886.

Digitized by Google

Theorie nur für Zylinderflächen genau abgeleitet ist, sind in neuerer Zeit von Hrn. Pekar[1]) eine Anzahl Messungen ausgeführt worden, allerdings an Rotationsflächen.

Nächst den Beobachtungen von Steighöhen sind wohl am häufigsten Bestimmungen von Tropfengewichten zur Ermittelung von Kapillaritätskonstanten benutzt worden. Auf die prinzipiellen Mängel dieser Methode ist schon seit langem hingewiesen worden. Gleichwohl sind nach diesem Verfahren neuerdings lange Versuchsreihen, z. B. von den Herren Forch[2]) und Kučera[3]) ausgeführt worden. Alle diese Ermittelungen entbehren einer exakten Grundlage, und da sich diese nicht durch Häufung von Beobachtungen ersetzen läßt, so können so gewonnene Zahlen nicht als physikalische Konstanten gelten.

Hr. Kučera ist übrigens im Irrtum, wenn er glaubt, daß von ihm zuerst Beobachtungen an sich beständig erneuernden Oberflächen ausgeführt worden sind. Diesen Vorzug besitzt auch die Methode kleiner Tropfen, nach der Hr. M. Cantor[4]) beobachtet hat.

Im übrigen ist jüngst eine sehr sorgfältige und genaue Untersuchung über Tropfengewichte von den Herren Guye und Perrot[5]) durchgeführt worden, deren Ergebnis, wie zu erwarten war, dahin zusammengefaßt werden kann, daß eine exakte Bestimmung der Kapillaritätskonstanten auf diesem Wege nicht zu erreichen ist. Auf diese Arbeit sei betreffs der Literatur und der gewonnenen Resultate verwiesen.

Theoretisch einwandsfrei ist die Methode der Kapillarwellen, in die vor allem die Frage nach dem Randwinkel nicht eingeht. Die ihr zugrunde liegenden Erscheinungen wurden zuerst von Faraday beobachtet und von W. Thomson theoretisch behandelt. Für die Bestimmung von Kapillaritätskonstanten wurde sie von Rayleigh, Matthiesen und danach von einer Reihe anderer Forscher verwendet. Am eingehendsten

---

1) D. Pekar, Zeitschr. f. physik. Chem. **39.** p. 431. 1902.

2) C. Forch, Wied. Ann. **68.** p. 801. 1899.

3) G. Kučera, Habilitationsschrift. Leipzig 1903; Ann. d. Phys. **11.** p. 529. 1903.

4) M. Cantor, Wied. Ann. **42.** p. 422. 1892.

5) Ph. A. Guye et F. L. Perrot, Archives des sciences phys. et nat. (4) **11.** p. 225. 1901.

Digitized by Google

und fruchtbringendsten hat sich in den letzten Jahren Hr. L. Grunmach[1]) mit dieser Methode beschäftigt und eine Anzahl sehr genauer Messungen angestellt. In seiner umfangreichen Abhandlung gibt er eine ausführliche Beschreibung der benutzten Apparate, der gewonnenen Resultate und der Verwendung der Methode, aus der sich die Vorzüge und Nachteile derselben klar erkennen lassen. Es können ohne Zweifel mit ihr sehr exakte Resultate erzielt werden, doch ist die Handhabung eine komplizierte. Die Anforderungen, die an die Genauigkeit der Wellenlängenmessung gestellt werden, sind sehr große, die nur bei Benutzung der besten Instrumente und bei den größten Vorsichtsmaßregeln bezüglich der Aufstellung und des Reinehaltens der Oberflächen befriedigt werden können. Letzteres wird sich bei der Größe der Oberflächen nur schwierig erreichen lassen. Dazu kommt die Benötigung ziemlich bedeutender Substanzmengen und die Schwierigkeit, die Messungen innerhalb weiter Temperaturgrenzen zu variieren.[2])

Bei der Bedeutung, die die genaue Kenntnis der Kapillaritätskonstanten und deren Temperaturkoeffizienten neuerdings für die physikalische Chemie gewonnen hat (van der Waals, Eötvös u. a.), erscheint es wünschenswert, eine größere Anzahl dieser Konstanten genau zu bestimmen. Hierzu wäre eine Methode erforderlich, die theoretisch exakt begründet, bequem ausführbar ist und nur geringe Substanzmengen erfordert. Diesen Anforderungen scheint die Methode des Maximaldruckes kleiner Tropfen und Blasen zu entsprechen, die von Hrn. M. Cantor[3]) entwickelt und auch für einige Mes-

1) L. Grunmach, Wissensch. Abhandl. d. kais. Norm.-Aich.-Kom. Heft III. p. 194. 1902; Ann. d. Phys. 9. p. 1261. 1902. Auf diese Abhandlungen sei bezüglich der weiteren Arbeiten des Verfassers und der übrigen wichtigsten Literatur verwiesen. Am Schlusse der ersteren Arbeit findet sich auch die Übersetzung eines Briefes von W. Thomson an Tait, der die Entwickelung der Theorie enthält.

2) Zur Erzeugung reiner Oberflächen haben die Herren A. Kalähne (Ann. d. Phys. 7. p. 440. 1902) und L. Grunmach (l. c. p. 114) das zuerst von W. C. Röntgen (Wied. Ann. 46. p. 152. 1892) angewendete Verfahren des Doppeltrichters benutzt. Bei der Cantorschen Methode vollzieht sich dieser Vorgang ganz von selbst bei der Bildung jeder einzelnen Blase. Auf diesen Vorteil sei schon an dieser Stelle hingewiesen.

3) M. Cantor, l. c.

Digitized by Google

sungen verwendet worden ist. Hr. Prof. Cantor schlug mir vor, seine Methode weiter auszubauen und auf ihre Leistungsfähigkeit hin zu untersuchen.

§ 2. Die Theorie.

Die Methode beruht auf der Benutzung scharfer Kanten, wodurch, wie Hr. M. Cantor gezeigt hat, die Kapillarkonstanten ganz unabhängig vom Randwinkel bestimmt werden können. Diesbezüglich sei auf die zitierte Arbeit verwiesen.

Ein Kapillarrohr (Platinröhrchen), das in eine weitere Röhre mündet, stehe einerseits in Verbindung mit einem Gasometer, von dem Luft in die Kapillare gedrückt werden kann und andererseits mit einem Manometer. Die Öffnung des Röhrchens tauche in die Flüssigkeit; es sei scharf und eben abgeschliffen und stehe normal zur Rohrachse.

Die y-Achse der kapillaren Fläche falle mit der Rohrachse zusammen, und die x-Achse stehe im Ende des Röhrchens (vgl. Fig. 3) senkrecht darauf. Es bezeichne

x y die Koordinaten der kapillaren Rotationsfläche,
ϱ ϱ' deren Krümmungsradien,
σ das spezifische Gewicht der Flüssigkeit, in der die Blase gebildet wird,
s das spezifische Gewicht des Wassers,
H die Höhendifferenz in dem mit Wasser gefüllten Manometer,
h die Höhe, bis zu welcher das Röhrenende in die Flüssigkeit eintaucht,
β die Kapillaritätskonstante der Flüssigkeit gegen trockene Luft.

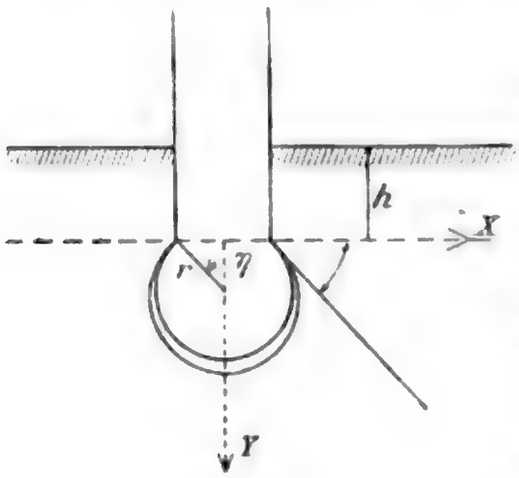


Fig. 3.

Setzt man

$$p = H s - \sigma h,$$

dann ergibt sich für den Fall des Gleichgewichtes:

$$(1) \quad p = \sigma y + \beta \left(\frac{1}{\varrho} + \frac{1}{\varrho_1} \right).$$

Es soll das Maximum von p bestimmt werden. Setzt man

$$\frac{dy}{dx} = \operatorname{tg} \vartheta,$$

so folgt

$$(2) \quad p = \sigma y + \frac{\beta}{x} \frac{d}{dx} (x \sin \vartheta).$$

Das erste Glied ist klein gegen das zweite; es wird daher nur ein kleiner Fehler begangen werden, wenn man im ersten

Digitized by Google

Gliede y ersetzt durch die Ordinate der Kugel, die die Röhrenwand an derselben Stelle und unter demselben Winkel trifft, wie die kapillare Fläche. Es sei η die Ordinate des Mittelpunktes dieser Kugel, r deren Radius, a der Radius der Kapillare. Dann ist

$$y = \eta \pm \sqrt{r^2 - x^2},$$

wo das Zeichen + für Punkte unterhalb des Kugelmittelpunktes, das Zeichen − für Punkte oberhalb desselben gesetzt werden muß. Dies in (2) eingesetzt, gibt:

$$(3) \qquad x\,p = \sigma(\eta\,x \pm x\sqrt{r^2 - x^2}) + \beta\,\frac{d}{d\,x}(x \sin\vartheta),$$

und integriert:

$$(4) \qquad \frac{p\,x^2}{2} = \sigma\left[\frac{\eta\,x^2}{2} \mp \frac{(r^2 - x^2)^{3/2}}{3}\right] + \beta\,x \sin\vartheta + \text{Konst.}$$

Für

$$x = 0$$

wird

$$\text{Konst.} = \frac{\sigma \cdot r^3}{3}.$$

Weiter ist

$$\eta = \frac{a}{\operatorname{tg}\vartheta_1} \quad \text{und} \quad r = \frac{a}{\sin\vartheta_1},$$

wobei ϑ_1 dem Werte von ϑ für $x = a$ und $y = 0$ entspricht.

Setzt man $x = a$ und für η und r die angegebenen Werte, so folgt

$$(5) \qquad p = \frac{2\,\beta}{a} \sin\vartheta_1 + \frac{\sigma\,a}{3 \sin\vartheta_1}\left(\cos\vartheta_1 + \frac{2}{1 - \cos\vartheta_1}\right).$$

Aus der Bedingung, daß p ein Maximum werden soll, folgt:

$$(6) \qquad 0 = \frac{2\,\beta}{a} \cos\vartheta_1 - \sigma\,a \cdot \frac{1}{(1 - \cos\vartheta_1)^2}.$$

Durch Elimination von β aus den Gleichungen (5) und (6) erhält man, wenn $\bar{p}$ den Maximaldruck bezeichnet

$$(7) \qquad \bar{p} = \frac{\sigma\,a \sin\vartheta_1}{\cos\vartheta_1\,(1 - \cos\vartheta_1)^2} + \frac{\sigma\,a}{3 \sin\vartheta_1}\left(\cos\vartheta_1 + \frac{2}{1 - \cos\vartheta_1}\right).$$

Da r nicht sehr von a abweicht, wird auch ϑ_1 nahe gleich 90° sein. Setzt man

$$\vartheta_1 = 90 - \varepsilon$$

Digitized by Google

und behält nur die erste Potenz von ε bei, was durch Ausrechnung sich als genügend erweist, so folgt aus (7)

$$\varepsilon = \frac{3\sigma a}{3p - 2\sigma a} \tag{8}$$

und aus (5)

$$p = \frac{2\beta}{a} + \frac{\sigma a}{3}(2 + 3\varepsilon).$$

Substituiert man den Wert von ε aus (8), so folgt:

$$\bar{p} = \frac{2\beta}{a} + \frac{\sigma a}{3}\left(2 + \frac{3\sigma a}{\bar{p} - \frac{2\sigma a}{3}}\right).$$

Setzt man zur Abkürzung

$$\frac{\sigma a}{\bar{p}} = m,$$

so folgt unter Vernachlässigung der höheren Potenzen von m:

$$\beta = \frac{a\bar{p}}{2}(1 - \tfrac{2}{3}m - m^2). \tag{9}$$

Es gehen also in diese Formel für die Kapillaritätskonstante β nur ein der am Manometer zu beobachtende Maximaldruck $\bar{p}$, der Radius der eintauchenden Kapillare und das spezifische Gewicht der zu untersuchenden Flüssigkeit, dies aber nur vom zweiten Gliede ab.

Der Apparat, mit dem die Messungen ausgeführt wurden, ist im folgenden beschrieben.

§ 3. Beschreibung und Justierung des Apparates.

a) *Beschreibung des Apparates.* Die Konstruktion des Apparates ist nach einer Reihe von Vorversuchen vom Mechaniker Bosch in Straßburg i. E. ausgeführt worden und Fig. 4 gibt die endgültige Form desselben wieder.

Auf einer rechteckigen, 1,1 cm dicken, 30 cm langen und 20 cm breiten Gußeisenplatte ist eine Messingsäule von 2,5 cm Durchmesser eingelassen, an deren oberem Ende auf einem Konus der Messingarm a aufgeschraubt ist. In diesem läuft an einer Skala b vorbei die Präzisionsschraube c, die das Tischchen d trägt, das zugleich an einem Metallzylinder, der

Digitized by Google

ebenfalls in den Messingarm eingelassen ist, gute Führung hat, so daß Verschiebungen nur vertikal erfolgen können (vgl. Figg. 5 und 6). Die Schraube ist mit einem Knopf versehen, der in 100 Teile geteilt ist. Auf drei durch das Tischchen gehenden Schrauben ruht eine dünnere Messingplatte, die von einer Metallfeder gegen das Tischchen gezogen wird. An diese Platte ist das horizontal laufende Rohr *e* angelötet, welches vorn ein weiteres vertikal stehendes Stück *f* trägt. In das untere Ende desselben kann eine Messingdüse eingeschraubt werden, deren konisches Stück (vgl. Fig. 5) fest gegen das entsprechende konische Stück der Schraubenmutter in dem Röhrenstück *f* geschraubt werden kann, wodurch eine vollkommene Dichtung erreicht wird.

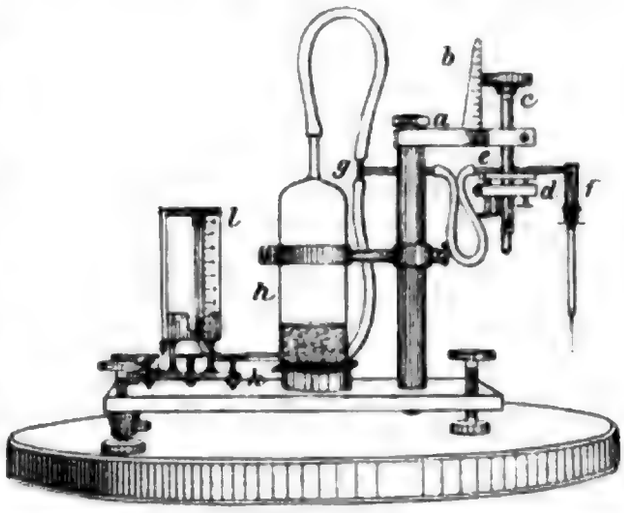


Fig. 4.

Die Messingdüse trägt das eingekittete Glasrohr von ca. 5 cm Länge, in dessen unteres Ende ein ca. 3 cm langes, gerades Platinröhrchen eingeschmolzen ist.

Von einem Gasometer wird ein langsamer Luftstrom durch eine gut dichtende Leitung von Glasröhren und Kautschukschläuchen zu dem T förmigen Metallröhrchen *g* geblasen, das durch die Messingsäule durchgeführt ist.

Von da verzweigt sich der Luftstrom einerseits zu dem Platinröhrchen, andererseits zum Manometer *h*. Der engere Schenkel desselben steht unmittelbar vor einer sehr genau in $^1/_5$ mm geteilten Glasskala, die mittels des Tisches *k* vertikal gestellt und außerdem auf einem Schlitten horizontal verschoben werden kann. Die Vertikalstellung der Skala geschieht mit Hilfe der Schrauben des Tischchens, das von einer Feder gegen die Grundplatte fest angezogen wird.

b) *Justierung des Apparates.* Die Theorie setzt voraus, daß die in die Flüssigkeit eintauchende Öffnung des Platinröhrchens scharf, kreisrund und eben sei. Die geraden, nahtlosen Röhrchen von möglichst gleichmäßiger Wandstärke wurden

Digitized by Google

vom Mechaniker so lange nach den angegebenen Gesichtspunkten abgedreht, bis sie keine Abweichungen von der Kreisgestalt unter dem Mikroskop erkennen ließen.

Die Messungen für drei Röhrchen ergaben in Skalenteilen des Horizontalmikroskopes

Nr. I (Vergr. 1)	Nr. II (Vergr. 1)	Nr. III (Vergr. 2)
26,0—81,0 = 55,0	27,0— 72,0 = 55,0	49— 95 = 46,0
25,5—80,5 = 55,0	33,0— 88,5 = 55,5	71—117 = 46,0
29,0 —83,5 = 54,5	42,0— 77,0 = 55,0	46— 92 = 46,0
29,5—84,5 = 55,0	53,0—108,0 = 55,0	53— 99 = 46,0
32,0—87,0 = 55,0	64,0—119,0 = 55,0	47— 92 = 45,0
34,5—89,5 = 55,0	54,0—109,0 = 55,0	57—102 = 45,0
45,5—99,5 = 54,0	49,0—104,0 = 55,0	43— 89 = 46,0
1,0—56,0 = 55,0	32,0— 87,5 = 55,5	37— 83 = 46,0
6,5—61,5 = 55,5	24,0— 79,5 = 55,5	Im Mittel: 45,75
Im Mittel: 54,9	Im Mittel: 55,2	

In Millimetern ausgewertet ergeben sich die Radien

für Nr. I: $a = 0{,}289$ mm
„ Nr. II: $a = 0{,}291$ „
„ Nr. III: $a = 0{,}146$ „

Bei der Vergrößerung Nr. I entsprechen 1 mm einer genauen Zeissschen Teilung auf Glas 95 Skt. des Horizontalmikroskopes, bei Vergrößerung II fallen auf $^7/_{10}$ mm 110 Skt. des Horizontalmikroskopes.

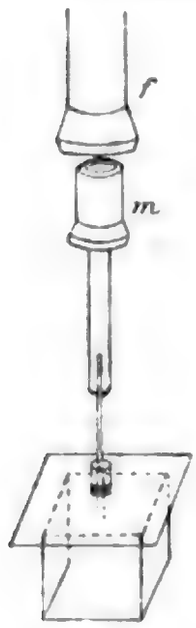


Fig. 5.

Da bei der ersten Vergrößerung bis auf $^1/_2$ und bei der zweiten bis auf 1 Skt. genau abgelesen werden konnte, beträgt die prozentische Genauigkeit 0,5 bez. 0,6 Proz.

Um die Platinröhrchen mit der eben abgedrehten Mündung vertikal zu stellen, wurde folgendermaßen verfahren. Nachdem die Düse *m* fest in das Rohr *f* (vgl. Fig. 5) eingeschraubt war, wurde unmittelbar unter das Ende des Röhrchens eine Quecksilberfläche gebracht, in der sich die Mündung desselben spiegelte. Mittels des verschraubbaren Tischchens *d*, das in den Figg. 6a und 6b besonders gezeichnet und dessen Einrichtung wohl leicht erkenntlich ist, wurde das Röhrchen dann so lange justiert, bis es sich beim Drehen der Schraube *c* nur in sich verschob. Die Einstellung ist sehr empfindlich.

Digitized by Google

c) *Die Druckmessung.* Die Bildung der Blase muß sich nach der Theorie durch eine Reihe von Gleichgewichtszuständen bis zum Maximaldrucke, d. h. mit sehr kleiner Geschwindigkeit vollziehen. Zu dem Zwecke war am Gasometer neben dem Beobachtungsfernrohre ein sehr fein regulierbarer Hahn angebracht, und zwischen ihm und dem T förmigen Verzweigungsröhrchen (vgl. Fig. 4) eine enge Kapillare von geeigneten Dimensionen, so daß der Luftstrom mit genügend kleiner Geschwindigkeit in das Meßröhrchen und das Manometer treten konnte. Wurde die Geschwindigkeit so gewählt, daß eine

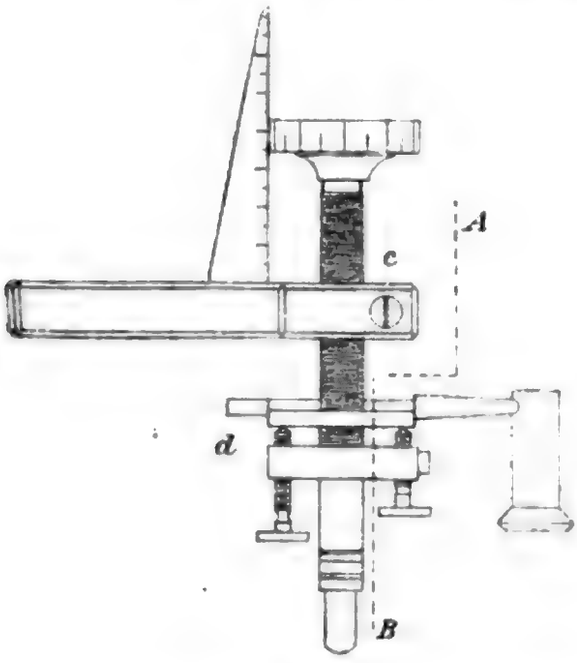


Fig. 6a.

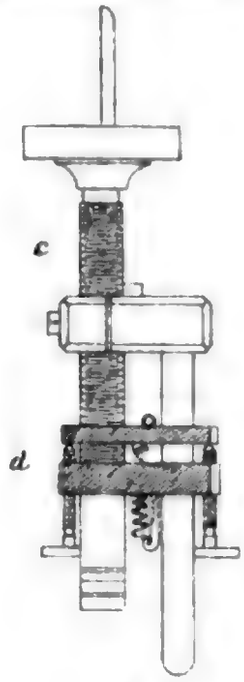


Fig. 6b.

weitere Verlangsamung keinen Einfluß mehr hatte, so waren die von der Theorie gestellten Voraussetzungen erfüllt.

Um die Ablesung des Druckes möglichst bequem zu gestalten, ohne an Genauigkeit zu verlieren, wurde vom Gebrauche des Kathetometers, das bei den Vorversuchen benutzt worden war, abgesehen und mit dem Fernrohre abgelesen. Die Form des benutzten Manometers ist aus Fig. 4 ersichtlich. Die Ausführung stammt vom Glasbläser Kramer in Freiburg, der es aus möglichst gleichmäßig kalibrischen Röhren zusammensetzte. Das engere Rohr wurde unmittelbar vor die Skala *l* gestellt. Diese wurde von einer 32kerzigen Glühlampe beleuchtet, deren Licht auf einer matten Glasplatte gleichmäßig diffus gemacht war.

Das Fernrohr vergrößerte stark, so daß die Höhen-

Digitized by Google

ablesungen bis auf $^1/_4$ Skt., d. h. auf 0,05 mm genau erfolgen konnten. Das entspricht beim Benzol bei einer mittleren Steighöhe von 20 mm einer Genauigkeit von 0,3 Proz. des Wertes der Kapillaritätskonstante. Die Einstellung ist sehr empfindlich.

Das Objektiv des Fernrohres stand 2,70 m von der Skala entfernt, wodurch parallaktische Fehler ausgeschlossen waren.

Als Manometerflüssigkeit ward Wasser benutzt, das fast für jede Versuchsreihe (nach einer gründlichen Reinigung des Gefäßes mit einer Mischung heißer konzentrierter Schwefelsäure und Chromsäure) neu eingefüllt wurde (vgl. § 1, p. 65). Zum Schutze gegen Verunreinigungen durch Staub war auf dem engeren Schenkel eine lose aufsitzende Platindüse gestülpt.

Der weite Schenkel des Manometers war mit einer abnehmbaren Filzhülle umgeben, in der unmittelbar am Manometer das Thermometer zur Messung der Temperatur des Wassers angebracht war. Dieselbe hielt sich während der Dauer einer Versuchsreihe innerhalb enger Grenzen konstant.

Die Reduktion der Höhenunterschiede in den Manometerschenkeln auf *ein* Rohr wurde aus den an besonderen Röhrenstücken gemessenen Kaliberverhältnissen berechnet und durch Beobachtungen kontrolliert.

d) *Das Meßgefäß.* Die zu untersuchenden Flüssigkeiten wurden in einen kleinen Glastrog aus Spiegelglas gebracht, die nach sorgfältiger Reinigung mit einer kleinen Menge der betreffenden Substanz vorgespült worden waren. Auf die Ränder aufgeschliffen war eine Glasplatte mit zwei Löchern (vgl. Fig. 5),[1]) von denen das eine für das Thermometer, das andere für das Meßröhrchen bestimmt war. In das letztere Loch war außerdem ein Glasröhrchen von ca. 1 cm Länge eingeschliffen, durch das das Platinröhrchen noch eben frei lief. Dadurch sollte eine Verdampfung möglichst ausgeschlossen werden.

e) *Die Temperaturmessung.* Das Meßgefäß stand auf einem verstellbaren Stativ innerhalb eines doppelwandigen Thermostaten, der mit Wasser gefüllt war, und dessen Temperatur durch Heizen und Durchleiten eines Luftstromes reguliert wurde. Er befand sich auf demselben Grundpfeiler wie der Steinsockel, der den Apparat trug.

1) In Fig. 5 ist das für das Thermometer bestimmte Loch nicht gezeichnet.

Digitized by Google

Der obere Rand des Thermostaten war mit Korkleisten versehen. Auf diese waren zwei starke Glasplatten aufgelegt, die aneinander gefügt werden konnten und an der gemeinsamen Grenzfläche an zwei Stellen ausgeschliffen waren, so daß das Glasrohr mit dem Platinröhrchen und das Thermometer für die Substanz ohne zu weite Zwischenräume hindurchgeführt werden konnte. Es wurde damit eine Konstanz der Temperatur bis auf $^1/_{10}{}^0$ während der Dauer der Versuche erzielt.

Die Temperaturen wurden mit einem genauen Thermometer von Geissler gemessen, das in $^1/_{10}{}^0$ geteilt war und mit einem von der Reichsanstalt geprüften verglichen wurde. Es befand sich möglichst nahe der Röhrenmündung, doch so, daß das Stück der Oberfläche zwischen letzterer und dem Thermometer eben blieb. Zwischen den Thermostaten und Apparat war zum Schutze gegen Temperaturstrahlung auf die Manometerflüssigkeit ein dicker Pappdeckel, der mit Filztuch überzogen war, gestellt.

Auf dem Boden des Thermostaten befanden sich bei fast allen Versuchen Schalen mit konzentrierter Schwefelsäure und Chlorcalcium, um den Raum trocken zu halten. Dieselben wurden häufig frisch gefüllt.

§ 4. Kontrolle der Methode.

Die Theorie sieht den Fall vor, bei dem das Röhrchen in eine beliebige Tiefe der benetzenden oder nicht benetzenden Flüssigkeit eintaucht. Der Apparat war für alle Fälle gebaut. Bei nicht benetzenden Flüssigkeiten hätte das Platinröhrchen eine bestimmte Strecke eingetaucht werden müssen. Aus den Versuchen zeigte sich, daß bei den untersuchten Fällen es genügt, die Röhrenstellung zu benutzen, bei der die Mündung eben in die Flüssigkeitsoberfläche eingetreten ist. Dadurch wird der Einfluß des spezifischen Gewichtes auf das zweite und dritte Glied im Ausdruck für die Kapillaritätskonstante reduziert.

Als Testflüssigkeit wurde Benzol gewählt. Dasselbe war als „thiophenfrei aus kristallinischem Benzol“ von Merck in Darmstadt bezogen und hatte einen Siedepunkt von 81°.

Nach sorgfältigem Reinigen und Trocknen wurde das Meßgefäß mit Benzol vorgespült, nach dem Einfüllen sofort mit dem gut schließenden Deckglase bedeckt und in den Thermo-

Digitized by Google

staten gebracht. Dann wurde das Thermometer, von einem besonderen Stativ getragen, eingeführt und das Röhrchen bis unmittelbar an die Flüssigkeitsoberfläche herangeschraubt. Nachdem die Temperatur konstant geworden war, wurde das Röhrchen in die Oberfläche gebracht und eine Ablesung vollzogen. Zur scharfen Kontrolle wurden die einzelnen Messungen völlig unabhängig voneinander gemacht. Nach der ersten Beobachtung wurde das Röhrchen herausgenommen, getrocknet, nach erlangter Konstanz der Temperatur wieder beobachtet etc. Beim Benzol genügte zum Entfernen der im Röhrchen gebliebenen Substanz Absaugen mit der Luftpumpe.

Im folgenden ist eine Messungsreihe am Benzol ausführlich wiedergegeben. Bei den anderen Substanzen ist das Mittel aus den Beobachtungen genommen.

In der Tabelle bedeuten:

ϑ_m die Temperatur am Manometer,
ϑ_s „ „ der Substanz,
h „ Höhen im engeren Manometerschenkel,
β „ Oberflächenspannung in mg/mm.

Tabelle Ia.

1. Benzol. (Röhrchen Nr. I.)

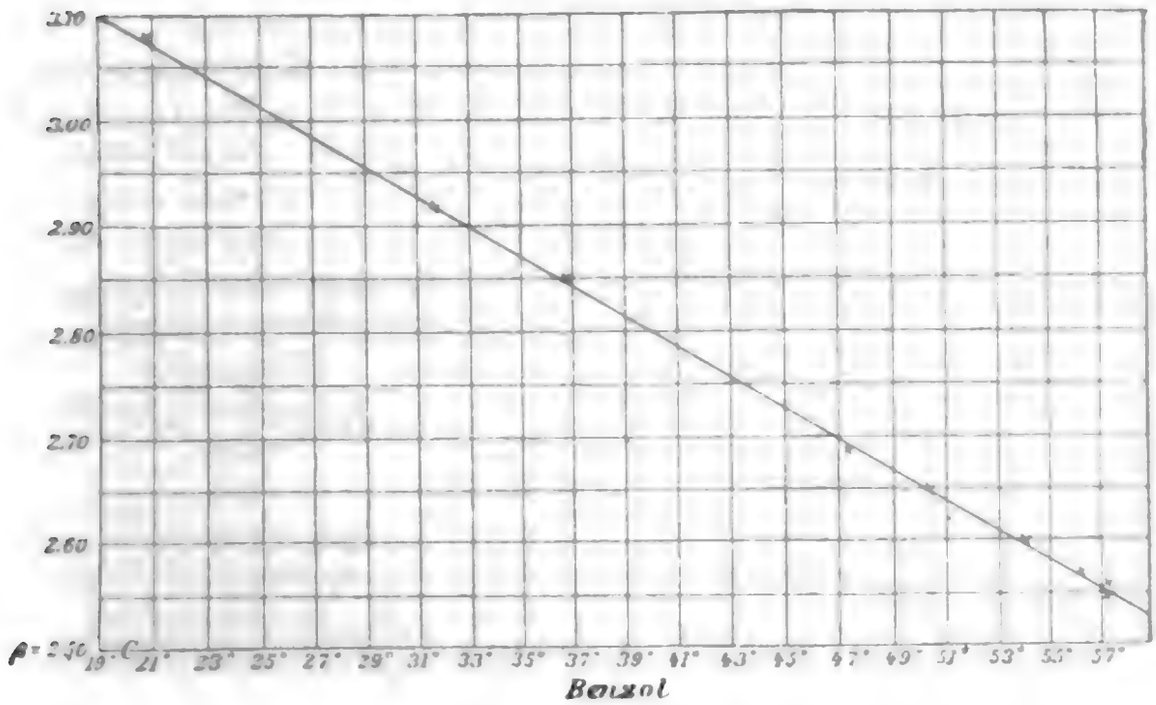
ϑ_m	ϑ_s	h I. Einstellung	h II. Einstellung	h III. Einstellung	β [mg/mm]
18,5	19,1	2,40—23,95	2,40—23,95	2,40—23,95	3,10
18,5	19,1	—23,95	—23,95	—23,95	
18,5	19,1	—23,95	—23,95	—23,95	
20,4	20,8	2,40—23,8	2,40—23,80	2,40—23,80	3,08
20,4	20,8	—23,8	—23,80	—23,80	
20,4	20,8	—23,8	—23,80	—23,80	
20,9	31,6	2,40—22,7	2,40—22,70	2,40—22,70	2,92
20,9	31,6	—22,7	—22,70	—22,70	
20,9	31,6	—22,7	—22,70	—22,70	
20,9	36,7	2,40—22,20	2,40—22,20	2,40—22,20	2,85
20,9	36,7	—22,20	—22,20	—22,20	
20,9	36,7	—22,20	—22,20	—22,20	
20,9	47,3	2,40—21,10	2,40—21,10	2,40—21,10	2,69
20,9	47,3	—21,10	—21,10	—21,10	
20,9	47,3	—21,10	—21,10	—21,10	
20,9	47,4	—21,10	—21,10	—21,10	

Digitized by Google

Tabelle Ia (Fortsetzung).

ϑ_m	ϑ_s	h I. Einstellung	h II. Einstellung	h III. Einstellung	β [mg/mm]
20,8	50,3	2,40—20,85	2,40—20,85	2,40—20,85	
20,8	50,3	—20,85	—20,85	—20,85	2,65
20,8	50,3	—20,85	—20,85	—20,85	
20,8	54,0	2,40—20,50	2,40—20,50	2,40—20,50	
20,8	54,0	—20,50	—20,50	—20,50	2,60
20,8	54,0	—20,50	—20,50	—20,50	
20,8	56,2	2,40—20,30	2,40—20,35	2,40—20,30	
20,8	56,2	—20,30	—20,35	—20,30	2,57
20,8	56,1	—20,30	—20,30	—20,30	
20,8	57,2	2,40—20,20	2,40—20,20	2,40—20,20	
20,8	57,2	—20,20	—20,20	—20,20	2,56
20,8	57,3	—20,20	—20,20	—20,20	
20,5	20,9	2,40—23,80	2,40—23,80	2,40—23,80	
20,5	20,9	—23,80	—23,80	—23,80	3,09
20,5	20,9	—23,80	—23,80	—23,80	
20,6	57,1	2,40—20,15	2,40—20,15	2,40—20,15	
20,6	57,1	—20,15	—20,15	—20,15	2,55
20,6	57,1	—20,15	—20,15	—20,15	

(Man vergleiche hierzu die Kurve I.)



Kurve I.

Digitized by Google

Zur Prüfung der Methode wurden auch Versuche mit Röhren von anderem Querschnitte angestellt. Zur Verwendung kam Röhrchen Nr. III.

Es ergab sich für Benzol derselben Herkunft wie oben:

Tabelle Ib.

Benzol (Röhrchen Nr. III).

ϑ_m	ϑ_1	h I. Einstellung	h II. Einstellung	h III. Einstellung	β [mg/mm]
15,7	15,8	11,40—54,60	11,40—54,55	11,40—54,55	3,16
15,7	15,8	—54,55	—54,55	—54,55	
15,7	15,8	—54,55	—54,55	—54,55	
15,9	22,1	11,40—53,25	11,40—53,25	11,40—53,25	3,06
15,9	22,1	—53,25	—53,25	—53,25	
15,9	22,1	—53,25	—53,25	—53,25	
15,9	33,0	11,40—51,10	11,40—51,10	—	2,91
15,9	33,0	—51,10	—51,10	—	
15,9	33,0	—51,10	—51,10	—	
15,9	32,9	—	—	11,40—51,10	
15,9	32,9	—	—	—51,10	
15,9	32,9	—	—	—51,10	

Diese Werte stimmen genau mit den aus der Kurve I genommenen mit Röhrchen Nr. I bestimmten überein.

Für Nitrobenzol, das als reinstes von Kahlbaum bezogen war, ergaben sich für die beiden Röhrchen Nr. I und III folgende Werte:

Tabelle IIa.

Nitrobenzol (Röhrchen Nr. II). Siedepunkt 210°.

ϑ_m	ϑ_1	h	β [mg/mm]
19,8	20,1	7,2—39,55	4,68
19,8	27,1	—38,95	4,57
19,8	32,0	—38,50	4,50
19,8	36,5	—38,05	4,44
19,7	40,7	—37,75	4,40
20,0	46,4	—37,20	4,32
2,00	50,6	—36,80	4,27
20,0	52,0	—36,70	4,24

Digitized by Google

Tabelle IIb.

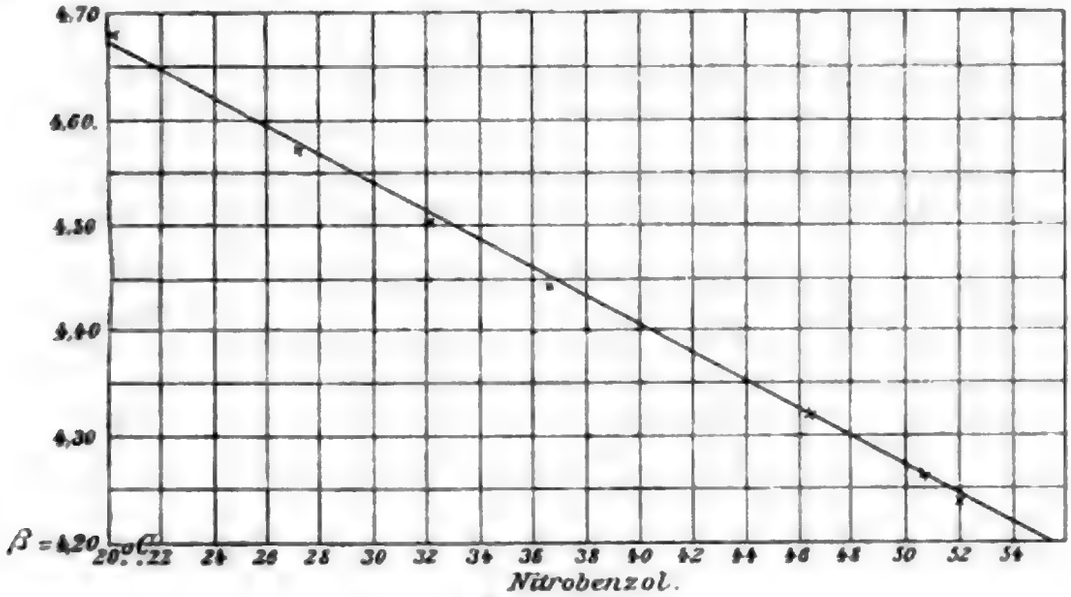
Nitrobenzol (Röhrchen Nr. III.)

ϑ_m	ϑ,	h	β [mg/mm]
18,3	35,9	2,75—63,80	4,47
18,3	35,8	—63,80	

(Vgl. hierzu Kurve II.)

Auch dieser Wert stimmt genau mit dem überein, der mit Hilfe des Röhrchens Nr. II erhalten worden ist.

Die mitgeteilten Zahlen, welche durch voneinander unabhängige Beobachtungen gewonnen worden sind, zeigen nirgends



Kurve II.

Abweichungen, welche die durch die bloßen Längenmessungen bedingten überschreiten würden. Es wird daher durch sie auch der experimentelle Nachweis für die Zuverlässigkeit und Genauigkeit der Methode des Maximaldruckes kleiner Blasen erbracht.

II. Teil. Beziehungen der Kapillaritätskonstanten zu anderen Größen.

§ 5. Die Abhängigkeit von der Temperatur und die Kapillaritätskonstanten unterkühlter Flüssigkeiten.

Die Untersuchungen über den Einfluß der Temperatur auf die Kapillaritätskonstanten haben alle ergeben, daß diese mit steigender Temperatur abnehmen, und die meisten Arbeiten

Digitized by Google

lassen eine lineare Abhängigkeit erkennen. Hr. M. Cantor[1]) hat gezeigt, daß sich dies Ergebnis aus den Sätzen der mechanischen Wärmetheorie herleiten läßt unter der Annahme, daß die Wärmekapazität der Flüssigkeit von der Größe der Oberflächen unabhängig ist. Das trifft augenscheinlich innerhalb der genauer untersuchten Temperaturintervalle zu. Bei höheren Temperaturen muß aber die Kurve, die die Abhängigkeit von der Temperatur zum Ausdruck bringt, gegen die Temperaturachse gekrümmt sein, da die experimentell bestimmten kritischen Temperaturen für die nach ihrer Definition die Kapillarkonstante verschwindet, meist verschieden sind von den mittels der Temperaturkoeffizienten von β berechneten.

Die meisten Arbeiten über die Temperaturkoeffizienten erstrecken sich auf höhere Temperaturen, zumal durch die Betrachtungen des Hrn. Eötvös[2]), der den Begriff der molekularen Oberflächenenergie einführte, ein Mittel gefunden worden ist, das Molekulargewicht von Flüssigkeiten mittels der Kapillaritätskonstanten zu berechnen und über das chemische Verhalten der Stoffe bei verschiedenen Temperaturen Aufschluß zu erhalten.

Es soll jedoch das Eingehen auf diese Frage einer späteren Untersuchung vorbehalten werden.

Das Verhalten der Flüssigkeiten bei relativ tieferen Temperaturen, besonders unterhalb ihres Schmelzpunktes im unterkühlten Zustande, ist Gegenstand nur weniger Untersuchungen gewesen. Als Erste bestimmten die Herren Humphreys und Mohler[3]) die Kapillaritätskonstante des Wassers bis zu $-8{,}3^{\circ}$ nach der Steighöhenmethode. Sie fanden die lineare Abhängigkeit bis zu dieser Temperatur bestätigt.

Nach ihnen hat Hr. Hock[4]) das Verhalten von fünf Fettsäuren unterhalb ihres Schmelzpunktes untersucht, allerdings nur für je eine tiefere Temperatur. Auch er fand eine der Temperatursteigerung proportionale Abnahme der Oberflächenspannung.

1) M. Cantor, l. c. p. 420.

2) R. v. Eötvös, Wied. Ann. 27. p. 448. 1886.

3) J. W. Humphreys u. J. F. Mohler, The physic. Review 2. p. 387. 1895.

4) J. Hock, l. c.

Digitized by Google

Bei der Untersuchung über den Einfluß der chemischen Konstitution, über die im nächsten Paragraphen berichtet wird, zeigte sich, daß einige aromatische Verbindungen sich leicht und lange im Zustande der Unterkühlung halten lassen, trotz des Durchganges der Blasen. Das veranlaßte die folgenden Bestimmungen innerhalb dieses Gebietes. Zur Verwendung kamen Thymol, Phenol, o-Kresol und p-Toluidin, die alle als chemisch rein von Kahlbaum bezogen waren.[1])

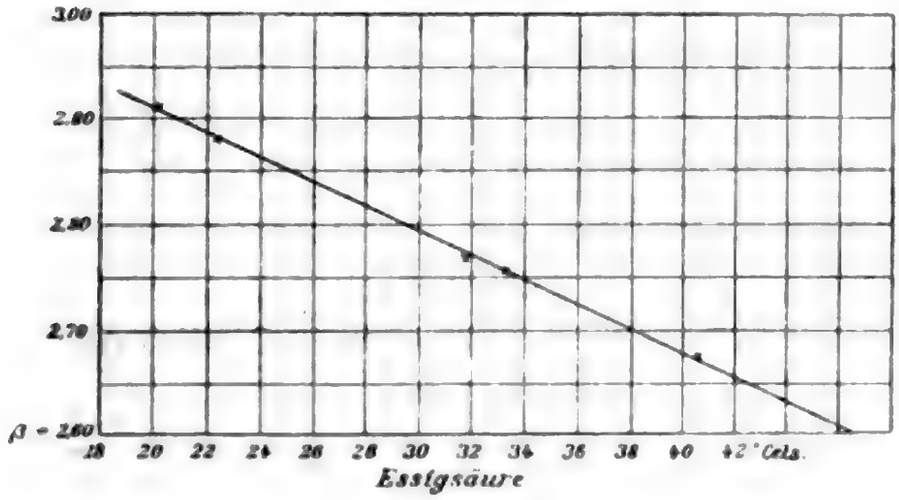
Die Ergebnisse werden durch die Tab. V, VI, VIII, IX und Kurven V—VIII veranschaulicht.

Tabelle III.

Essigsäure (Röhrchen Nr. III). (Vgl. Kurve III.) Schmelzpunkt 15,8°.

ϑ_m	ϑ_s	h	β [mg/mm]
19,4	20,3	7,2—27,45	2,91
20,0	22,4	—27,30	2,88
20,0	31,7	—26,55	2,77
20,0	33,3	—26,25	2,76
20,0	40,5	—25,90	2,68
20,2	37,3	—26,2	2,76 *

* 2 Stunden später.



Kurve III.

1) Die Substanzen wurden über ihren Schmelzpunkt im Thermostaten erhitzt nnd innerhalb dieses in die Meßgefäße eingefüllt. Jedesmal, wenn das Auskristallisieren bei eingetauchten Röhrchen erfolgt war, wurde dieses aufs neue unter dem Mikroskope geprüft.

Digitized by Google

Tabelle IV.

Anilin (Röhrchen Nr. II). (Vgl. Kurve IV.) Siedepunkt 182,4°.

ϑ_m	ϑ_s	h	β [mg/mm]
20,9	19,9	5,15—37,55	4,68$_5$
20,9	22,0	—37,40	4,65
20,9	24,4	—36,95	4,60
20,9	29,7	—36,70	4,55
20,9	31,6	—36,55	4,53
20,2	34,9	—36,27	4,49
20,2	42,0	—35,70	4,41
20,2	48,1	—35,15	4,33
20,2	50,6	—34,9	4,29

Tabelle V.

Thymol: Schmelzpunkt 44,0° (Röhrchen Nr. I). (Vgl. Kurve V.)

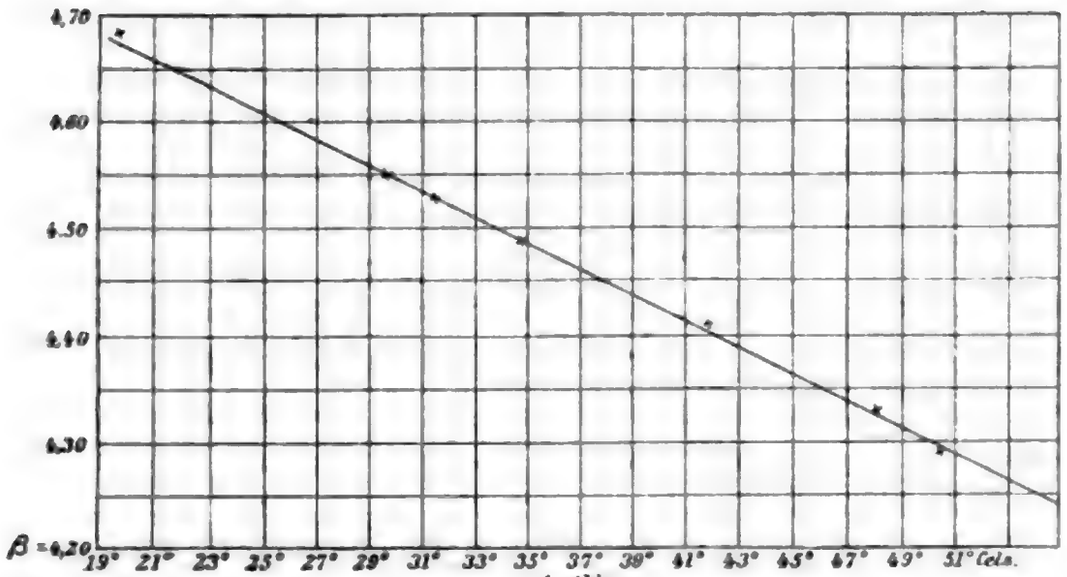
ϑ_m	ϑ_s	h	β [mg/mm]
11,3	15,6	3,85—28,19	3,52$_5$
11,2	27,0	—27,30	3,40
13,3	40,1	—26,50	3,29
13,3	42,4	—26,35	3,26
13,3	43,8	—26,25	3,25
13,3	44,5	—26,20	3,24
13,3	45,5	—26,15	3,24
13,3	46,8	—26,05	3,22
13,3	48,9	—25,95	3,20
13,3	49,9	—25,90	3,20
12,0	52,2	—25,75	3,18
12,0	54,9	—25,60	3,15
12,0	58,1	—25,35	3,12

Tabelle VI.

Phenol: Schmelzpunkt 40,8° (Röhrchen Nr. I). (Vgl. Kurve VI.)

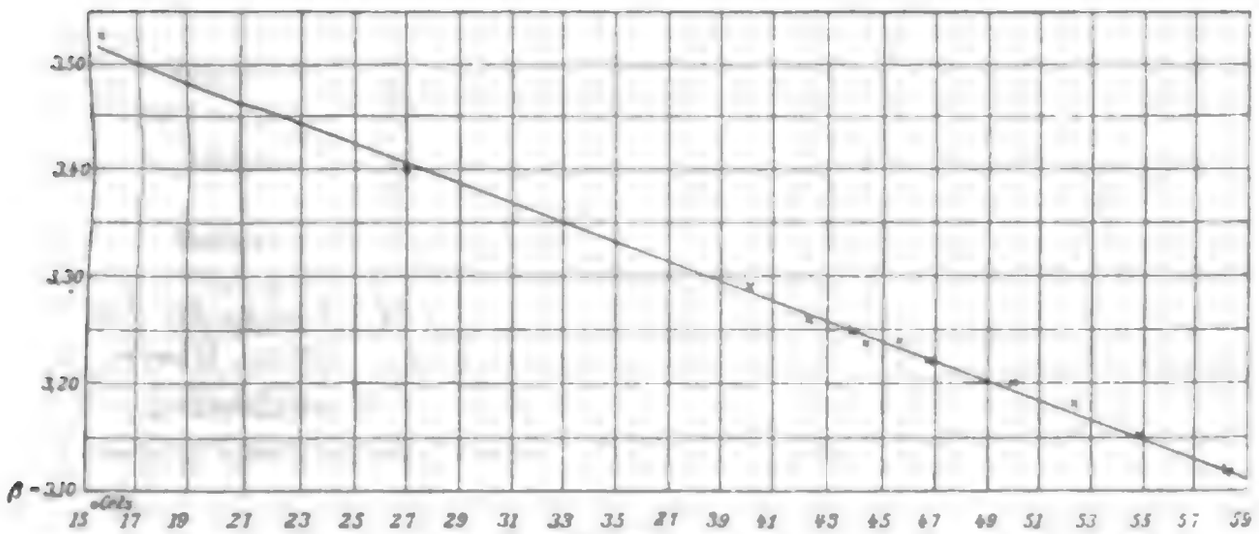
ϑ_m	ϑ_s	h	β [mg/mm]
15,4	36,5	1,7—30,70	4,21
15,4	38,4	—30,50	4,19
15,4	40,8	—30,35	4,17
14,5	43,7	—30,15	4,13
13,6	55,8	—29,15	3,99
13,6	65,3	—28,45	3,89
13,6	62,4	—28,65	3,90

Digitized by Google



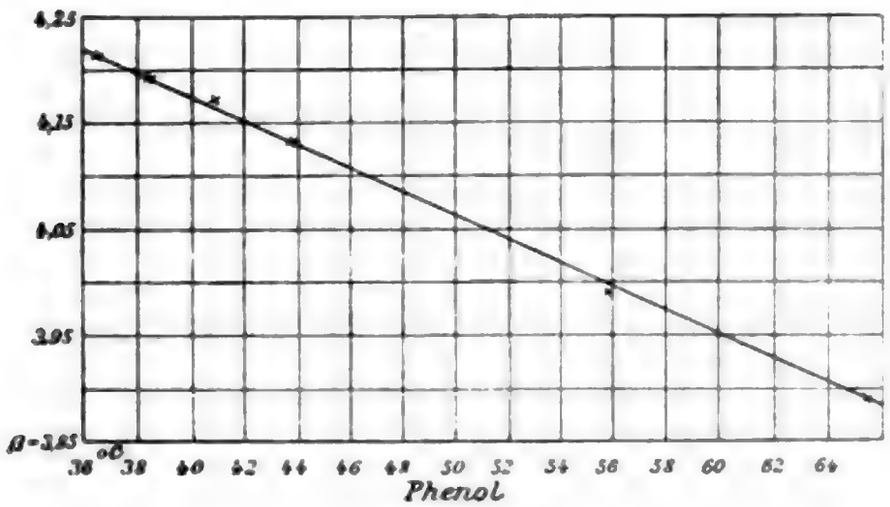
Anilin

Kurve IV.



Thymol.

Kurve V.



Phenol

Kurve VI.

Digitized by Google

Es zeigt sich bei sämtlichen untersuchten Stoffen, daß die lineare Abhängigkeit der Kapillaritätskonstante von der Temperatur stetig durch den Schmelzpunkt hindurchgeht. Die Flüssigkeiten behalten also im unterkühlten Zustand ihre Eigenschaften als solche bei und zeigen keine Besonderheiten.

Hr. G. Quincke[1]) hat aus zahlreichen Bestimmungen von Kapillaritätskonstanten geschmolzener Metalle und anderer Stoffe den Satz abgeleitet, daß sich diese in Gruppen teilen lassen, für deren jede sich die spezifische Kohäsion $a^2 = 2\beta/s$ als ein Vielfaches von 4,3 darstellt. Für eine große Reihe von Körpern stimmt diese Regel mit guter Annäherung. Die Zahlen für Hg und Wasser fügen sich nach den am genauesten ausgeführten Bestimmungen am wenigsten gut ein.[2])

Für die in dieser Arbeit untersuchten Stoffe ergaben sich beim Schmelzpunkt folgende Werte für a^2

		$2 \times 4{,}3$
Thymol	$a^2_{44^\circ} = 9{,}47$	8,6
Phenol	$a^2_{40{,}8^\circ} = 7{,}92$	8,6
o-Kresol	$a^2_{29{,}5^\circ} = 7{,}81$	8,6

Es zeigen diese Werte mit den von G. Quincke an verschiedenen Kohlenwasserstoffen gefundenen gute Übereinstimmung, wenngleich auch sie die Regel nur annähernd bestätigen. Eine gewisse Anordnung der verschiedenen Körperklassen liegt aber jedenfalls vor.

Eine Beziehung zwischen den Temperaturkoeffizienten der Oberflächenspannung und dem Ausdehnungskoeffizienten hat Hr. M. Cantor[3]) aus dem Ausdrucke abgeleitet, den Laplace für die Oberflächenspannung aufgestellt hat; es soll der Temperaturkoeffizient ε 2,33 mal so groß sein als der Ausdehnungskoeffizient γ einer Flüssigkeit. Hr. Cantor hat in seiner erwähnten Abhandlung eine Tabelle des Verhältnisses ε/γ zusammengestellt und auch die Möglichkeiten diskutiert, aus denen die Abweichungen von den theoretischen Werten erklärt werden können.

1) G. Quincke, Pogg. Ann. **135.** p. 621. 1868; **138.** p. 141. 1869.
2) Vgl. hierzu H. Siedentopf, l. c. p. 39.
3) M. Cantor, l. c. p. 421.

Digitized by Google

Die Temperaturkoeffizienten, die an den hier untersuchten Stoffen gefunden wurden, stimmen, soweit nach anderen Methoden genauere Messungen angestellt worden sind, gut überein. Die von mir gefundenen Werte sind in folgender Tabelle zusammengestellt und dabei die von anderen Beobachtern angegebenen.[1])

Tabelle VII.

	ε	γ_m	$\frac{\varepsilon}{\gamma}$
Benzol	0,0046	0,00139	3,3
„	43 T.		3,2
„	48 V.		3,5
„	39 C.		2,8
Nitrobenzol	0,0027	0,00089	3,0
„	29 G.		3,3
Anilin	0,0027	0,00092	2,9
„	26 V.		2,8
Essigsäure	0,0040	0,00116	3,5
Thymol	0,0027	0,00091	3,0
Phenol	0,0026	0,00089	3,0
Kresol	0,0027	0,00084	3,0
Toluidin	0,0027	—	—
Xylol	—	—	—

Aus den mitgeteilten Zahlen geht jedenfalls hervor, daß das Verhältnis ε/γ nahezu konstant ist.

Hr. de Heen[2]) hat auf Grund hypothetischer Anschauungen den Ausdehnungskoeffizienten der Oberflächenschicht, die die Spannung bedingt, bestimmt. Die von ihm gefundenen Werte überschreiten die der mittleren Ausdehnungskoeffizienten ziemlich stark. Ein Größerwerden von γ hat aber ein Kleinerwerden des Verhältnisses ε/γ zur Folge, wodurch sich das Verhältnis

1) T. = Timberg, Wied. Ann. 30. p. 545. 1887, C. = Cantor, l. c., V. = Volkmann, l. c., G. = Guye u. Perot, Arch. sc. phys. et nat. 11. p. 225. 1901.

2) P. de Heen, Bull. de l'Acad. Roy. de Belg. (3) 5. p. 505—523. 1883; vgl. auch Physique comparée, II. Teil, p. 29 ff. Lüttich 1888.

Digitized by Google

dem theoretischen Werte 2,33 nähern würde. Andererseits könnte man die Cantorsche Relation dazu benutzen, aus den Temperaturkoeffizienten die Ausdehnungskoeffizienten der Oberflächenschicht zu berechnen.

§ 6. Beziehungen zwischen den Kapillaritätskonstanten und der chemischen Konstitution.

Der erste, der systematische Untersuchungen über diese Frage anstellte, war Mendelejew.[1]) Die benutzte Methode war die der Steighöhen. Aus den Mitteilungen ist jedoch nicht ersichtlich, welcher Grad von Genauigkeit seinen Messungen zukommt.

Eingehender und sorgfältiger studierte L. Wilhelmy[2]) danach diese Beziehungen mit der Methode, die das Gewicht der von einer eingetauchten Platte kapillar gehobenen Flüssigkeit pro Längeneinheit der Kontaktlinie bestimmt. Als Resultat seiner Messungen an einer großen Zahl von Flüssigkeiten stellte er eine Reihe von Sätzen auf, die sich jedoch nur annähernd bestätigen.

Duclaux[3]) untersuchte nach der Methode der fallenden Tropfen Glieder aus den homologen Reihen der Alkohole und Fettsäuren, konnte aber einen Zusammenhang zwischen der Kapillaritätskonstante und dem Molekulargewicht nicht finden.

Rodenbeck[4]) fand mit Hilfe der Steighöhen, daß die Kapillaritätskonstanten in der homologen Reihe der Fettsäuren dem Kohlenstoffgehalt proportional abnahmen:

	α	$\Delta\alpha$
CH_2O_2	2,5205	
		0,030
$C_2H_4O_2$	2,4914	
		0,030
$C_3H_6O_2$	2,4606	
		0,036
$C_4H_8O_2$	2,4250	
		0,029
$C_5H_{10}O_2$	2,3957	

1) D. Mendelejew, Compt. rend. **50.** p. 52; **51.** p. 97. 1860.
2) L. Wilhelmy, Pogg. Ann. **121.** p. 58—61. 1864.
3) E. Duclaux, Ann. de chim. et phys. (5) **13.** p. 76. 1878.
4) H. Rodenbeck, Inaug.-Diss. Bonn 1879.

Digitized by Google

Nach Linebarger[1]) habe die Einführung einer Methylgruppe in die para-Stellung eine Abnahme der Tropfengewichte zur Folge, die Metamethylgruppe habe keinen Einfluß.

Im Gegensatz zu Rodenbeck und in Übereinstimmung mit Duclaux konnte Hock[2]) neuerdings bei Anwendung der Jägerschen Methode bei den homologen Reihen der Alkohole und Fettsäuren keinen gesetzmäßigen Zusammenhang zwischen der Kapillaritätskonstante und der chemischen Zusammenstellung feststellen.

Am eingehendsten hat R. Schiff[3]) diese Frage studiert. Er führte nach der Methode der Steighöhen für eine sehr große Zahl von Substanzen die Bestimmung der Kapillaritätskonstante bei gewöhnlicher Temperatur und nahe am Siedepunkte, als vergleichbaren Zuständen, durch. Dabei kam er zu folgendem Resultate.

Bedeutet

m das Molekulargewicht,
s das spezifische Gewicht,
$\frac{a^2 s}{2}$ die Poissonsche Kapillaritätskonstante,

so setzt Schiff

$$N = \frac{a^2 s}{2 m} = \frac{\beta}{m},$$

wo N die Anzahl der von der Längeneinheit gehobenen Moleküle bedeutet. Dasselbe findet sich für alle Substanzen nahezu gleich, in denen zwei Wasserstoffatome durch 1 C, 3 H durch 1 O, 7 H durch 1 Cl etc. ersetzt sind.

Es ordnen sich zwar eine Reihe von Substanzen dieser Beziehung nicht unter, aber trotzdem lassen sich aus den Resultaten die Einflüsse der chemischen Konstitution erkennen.

Daß bis jetzt eine klare Beziehung zwischen der chemischen Konstitution und der Kapillaritätskonstante nicht gefunden wurde, liegt an der Ungenauigkeit der verwendeten Methoden. Bei der Genauigkeit, welche die hier beschriebene Methode zuläßt, war es aussichtsvoller, der Frage näher zu treten.

---

1) C. E. Linebarger, Sill. Journ. (3) **44.** p. 83. p. 1892; Ber. d. chem. Gesellsch. **25.** p. 937. 1892.

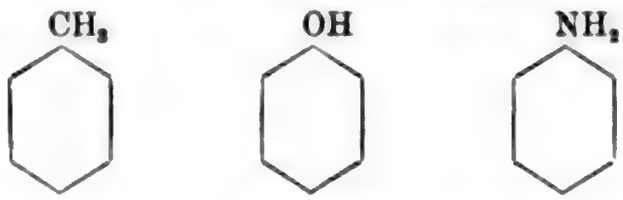
2) J. Hock, l. c.

3) R. Schiff, Lieb. Ann. **223.** p. 47. 1884.

Digitized by Google

Am unmittelbarsten muß der Einfluß der chemischen Konstitution *allein* zutage treten bei dem Studium isomerer Verbindungen, wenn man den Einfluß desselben Radikales in verschiedenen Kernen systematisch untersucht. Da die Benzolderivate bezüglich ihrer Isomerieverhältnisse am besten bekannt sind, so boten sich diese zur Behandlung der vorliegenden Frage als am geeignetsten dar.

Von diesem Gesichtspunkte aus wurden die isomeren Methylderivate von Toluol, Phenol und Anilin, also ortho-, meta-, para-Xylol, Kresol und Toluidin untersucht. Die Schemata dieser Benzolderivate sind folgende. Die Präparate waren als chemisch reinste von Kahlbaum bezogen.



Die Ergebnisse der Messungen werden durch die Tabellen VIII—X und Kurven VII—IX wiedergegeben.

Wie die Tabellen zeigen und aus den graphischen Darstellungen unmittelbar ersichtlich ist, lassen die hier mitgeteilten, zum ersten Male systematisch durchgeführten Untersuchungen in sehr bemerkenswerter Weise einen gesetzmäßigen Zusammenhang zwischen chemischer Zusammensetzung und Kapillaritätskonstante erkennen.

In allen Fällen gibt der Substituent in der ortho-Stellung die größte, in der para-Stellung die kleinste Kapillaritätskonstante, in der m-Stellung einen mittleren Wert.

Tabelle VIIIa.

o-Kresol, Schmelzpunkt 29,5° (Röhrchen Nr. I).

ϑ_m	ϑ_a	h	β [mg/mm]
12,0	11,5	2,25—31,35	4,22
12,0	14,5	—31,10	4,19
13,0	27,7	—30,15	4,05
13,0	30,3	—29,90	4,00
13,5	41,8	—29,08	3,89
13,5	45,3	—28,78	3,85
13,5	50,3	—28,40	3,79

Digitized by Google

Tabelle VIIIb.

m-Kresol (Röhrchen Nr. I). Siedepunkt 200,8°.

ϑ_m	ϑ_s	h	β [mg/mm]
12,5	13,9	2,25—30,20	4,06
12,5	15,0	—30,15	4,05
12	21,4	—29,70	3,98
12	34,9	—28,70	3,83
13	43,3	—28,05	3,74
13	48,4	—27,70	3,69

Tabelle VIIIc.

p-Kresol (Röhrchen Nr. I). Schmelzpunkt 34,8°.

ϑ_m	ϑ_s	h	β [mg/mm]
12,3	32,2	1,7—28,2	3,85
12,6	40,5	—27,55	3,75
12,3	44,9	—27,20	3,70
12,7	52,0	—26,70	3,63
12,7	53,1	—26,65	3,62

Tabelle IXa.

o-Toluidin (Röhrchen Nr. I). Siedepunkt 198,9°.

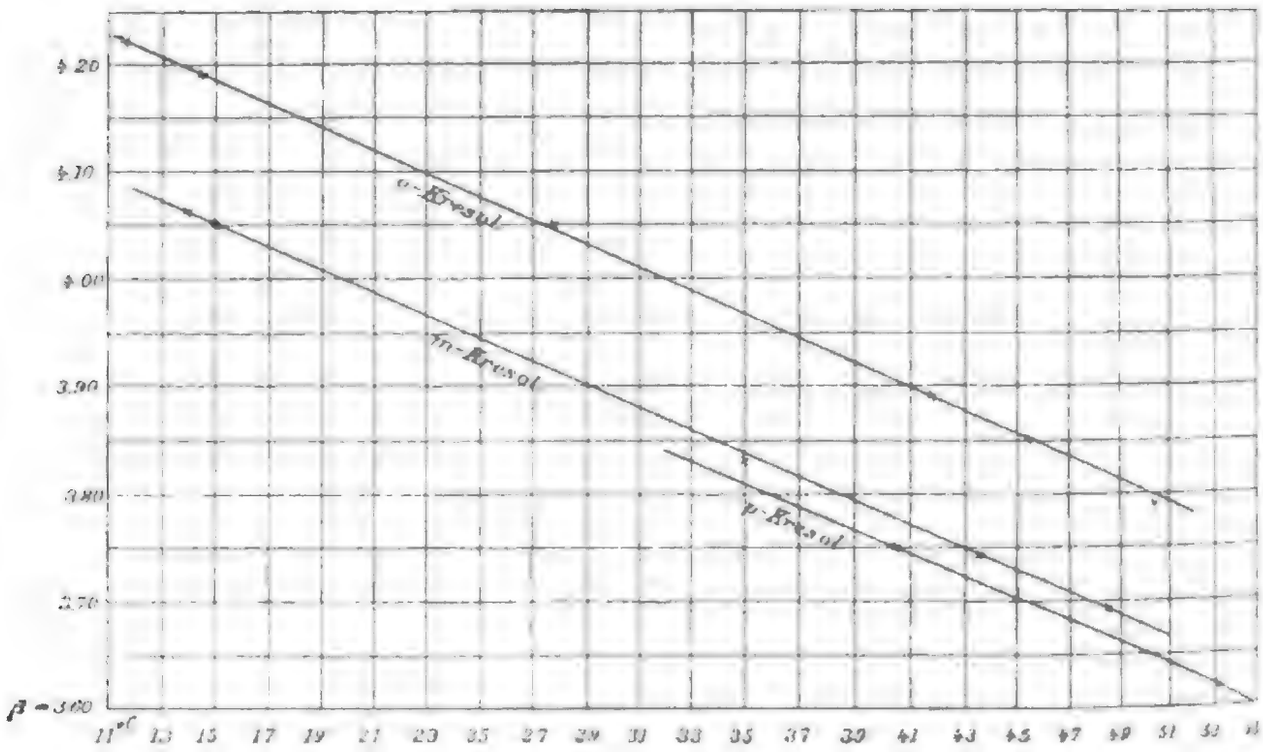
ϑ_m	ϑ_s	h	β [mg/mm]
11,6	17,5	1,70—31,95	4,39
12,1	21,9	—31,60	4,34
11,9	28,8	—31,10	4,27
12,9	43,2	—29,90	4,10
12,9	47,8	—29,50	4,04
12,9	45,6	—29,70	4,07

Tabelle IXb.

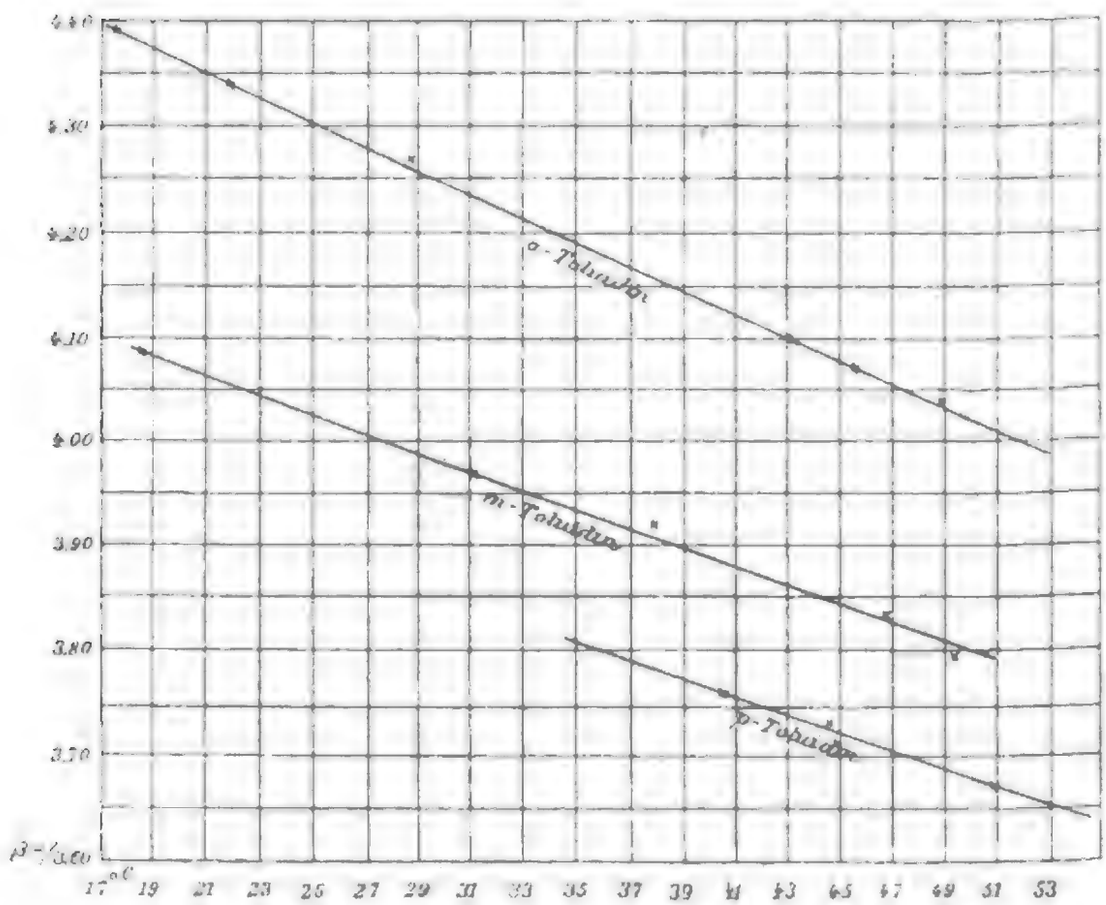
m-Toluidin (Röhrchen Nr. I). Siedepunkt 202°.

ϑ_m	ϑ_s	h	β [mg/mm]
12,1	18,5	1,70—29,95	4,09
12,5	31,1	—29,15	3,97
12,5	37,9	—28,65	3,92
13,7	46,7	—28,05	3,83
13,7	49,8	—27,95	3,79

Digitized by Google



Kurve VII.



Kurve VIII.

Digitized by Google

Tabelle IXc.

p-Toluidin (Röhrchen Nr. I). Schmelzpunkt 44°.

ϑ_m	ϑ_s	h	β [mg/mm]
13,0	40,2	1,70—27,63	3,78
13,0	40,6	—27,60	3,76
12,5	44,6	—27,40	3,73
13,0	50,9	—26,95	3,67

Tabelle Xa.

o-Xylol (Röhrchen Nr. II). Siedepunkt 143,4°.

ϑ_m	ϑ_s	h	[β mg/mm]
19,3	19,2	9,65—31,95	3,21
19,3	13,8	12,9 —35,7	3,28

Tabelle Xb.

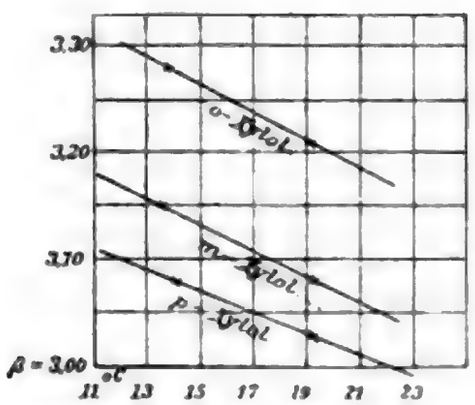
m-Xylol (Röhrchen Nr. II). Siedepunkt 138,8°.

ϑ_m	ϑ_s	h	β [mg/mm]
19,2	19,2	9,65—31,05	3,08
—	13,5	12,9 —34,73	3,15

Tabelle Xc.

p-Xylol (Röhrchen Nr. II). Siedepunkt 137,4°.

ϑ_m	ϑ_s	h	β [mg/mm]
19,2	19,3	9,65—30,70	3,08
—	14,0	—	3,08



Kurve IX.

Digitized by Google

Es wäre wünschenswert gewesen, diese Beziehungen weiter zu verfolgen, doch hinderte daran die kostspielige Beschaffung der Substanzen in der nötigen Reinheit.

Zusammenfassung.

In der vorliegenden Arbeit wurde nachgewiesen:

1. Die Methode des Maximaldruckes kleiner Blasen gestattet Kapillaritätskonstanten mit derselben Exaktheit zu ermitteln, mit der kleine Längen mit Hilfe des Mikroskopes und größere mittels des Fernrohres gemessen werden können.

2. Mit Hilfe der Methode wurden unterkühlte Flüssigkeiten untersucht und insbesondere gezeigt, daß der Schmelzpunkt kein singulärer Punkt für die Kapillaritätskonstante ist.

3. Es wurde zum ersten Male systematisch der Einfluß der chemischen Konstitution auf die Kapillaritätskonstante studiert und gefunden, daß bei den untersuchten Benzolderivaten eine Substitution in der o-Stellung die größte Kapillaritätskonstante, in der p-Stellung die kleinste bewirkt, während der m-Stellung ein mittlerer Wert zukommt.

Den Herren Professoren F. Braun und M. Cantor sage ich auch an dieser Stelle herzlichst Dank für ihre Anregungen und Hilfe bei meinen Arbeiten.

Straßburg i. Els., Physik. Institut, Juni 1903.

(Eingegangen 24. Dezember 1904.)

Digitized by Google

UNIVERSITY OF CALIFORNIA

6. *Über das ultrarote Absorptionsspektrum der Kohlensäure in seiner Abhängigkeit vom Druck; von Clemens Schaefer.*

Über die Absorption der Kohlensäure liegt bereits eine große Zahl von Experimentaluntersuchungen vor, die sich zum größeren Teile auf Gesamtstrahlung[1]), zum kleineren auf spektral zerlegtes Licht beziehen.

Was die letzteren angeht, so entdeckten Ångström[2]) die beiden Absorptionsstreifen bei 2,7 μ und 4,4 μ, Rubens und Aschkinass[3]) denjenigen bei 14,7 μ. Außerdem liegen noch die sorgfältigen Untersuchungen von F. Paschen[4]) vor, auf die später noch zurückzukommen sein wird.

Von den Untersuchungen über die Gesamtabsorption der strahlenden Wärme durch Kohlensäure sei besonders die Arbeit von Koch[5]) hervorgehoben, in der auf Veranlassung von Ångström untersucht wurde, ob Vergrößerung der *Schichtdicke* bei *unverändertem Druck* und Vergrößerung des *Druckes* bei *unveränderter Schichtdicke* den gleichen Einfluß auf die Absorption haben. Falls diese Frage bejaht wird, bedeutet dies nichts anderes, als daß nur die Anzahl der vorhandenen Moleküle — ohne Rücksicht auf ihren in beiden Fällen verschiedenen physikalischen Zustand — für die Absorption maßgebend ist.

1) R. Franz, Pogg. Ann. **94.** p. 337. 1855; G. Magnus, Pogg. Ann. **112.** p. 514. 1861; John Tyndall, Contributions to molecular Physics . . . of Radiant Reat 1872; E. Lecher u. Pernter, Wied. Ann. **12.** p. 180. 1881; E. Lecher, Wied. Ann. **16.** p. 441. 1882; W. C. Röntgen, Wied. Ann. **23.** p. 259. 1884; J. E. Keeler, Amer. Journ. of Science **28.** p. 190. 1884; K. Ångström, Wied. Ann. **39.** p. 267. 1890; F. Kurlbaum, Wied. Ann. **61.** p. 417. 1897; Sv. Arrhenius, Ann. de Phys. **4.** p. 690. 1901; K. Ångström, Ann. d. Phys. **6.** p. 163. 1901.

2) K. Ångström, Öfversigt af k. Vetensk. Akad. Förh. **47.** p. 331. 1890; Phys. Revue **1.** p. 325. 1892.

3) H. Rubens u. E. Aschkinass, Wied. Ann. **64.** p. 584. 1898.

4) F. Paschen, Wied. Ann. **51.** p. 23. 1894; **52.** p. 221. 1894.

5) J. Koch, Öfversigt af K. Vetensk. Akad. Förh. **58.** p. 331. 1901.

Digitized by Google

Daß diese Anschauung für kleine Schichtdicken und geringe Drucke richtig ist, kann man wohl ohne weiteres zugeben; allein es ist sehr unwahrscheinlich, daß diese Gesetzmäßigkeit eine allgemeine Geltung haben sollte. Denn die Gase befinden sich in den beiden Fällen in ganz verschiedenen Umständen: dem *größeren* Druck entspricht ein *kleinerer* Abstand der Moleküle. Wenn man sich auf den elektromagnetischen Standpunkt stellt, so ist es als sicher anzunehmen, daß die gegenseitige Beeinflussung der als Resonatoren fungierenden Moleküle im letzteren Falle anders ausfällt als im ersten. Auch hat schon Ångström darauf aufmerksam gemacht, daß nach dieser Anschauung das Absorptionsspektrum für die Flüssigkeit mit dem des Dampfes übereinstimmen sollte. Nun haben zwar in der Tat die Spektren der Flüssigkeiten große Ähnlichkeiten mit denen ihrer Dämpfe — was gerade den Schluß nahelegt, daß es *dieselben* Teilchen hier wie dort sind, die die Absorption bewirken —, aber sie sind keineswegs identisch.[1])

Die ersten Versuche zur Entscheidung dieser Frage hat Ångström selbst in der genannten Abhandlung gemacht. Er benutzte zwei Röhren, die eine von 6 cm, die andere von 12 cm Länge, und beobachtete die Absorption durch das in beide Röhren eingeschlossene Gas, wenn in beiden Fällen die Gesamtzahl der Moleküle sich nicht änderte, d. h. wenn die kürzere Röhre Gas von doppeltem Druck enthielt, wie die längere Röhre. Indessen waren seine Resultate „negativ, oder mindestens unsicher".

Später hat Koch in seiner schon zitierten Arbeit die Vermutung Ångströms, daß bei größerem Druck auch größere Absorption eintritt, durch Benutzung einer ähnlichen, aber verbesserten Anordnung wahrscheinlich gemacht.

Aus den angeführten Untersuchungen hat sich als wahrscheinlich also das Resultat ergeben, daß die Absorption nicht allein von der Anzahl der absorbierenden Moleküle, sondern auch von dem physikalischen Zustand derselben abhängig ist.

Woher dieser Unterschied kommt, darüber gibt die schon genannte Untersuchung Paschens[2]) einen Fingerzeig. Er

1) K. Ångström, l. c.; F. Paschen, l. c.
2) F. Paschen, Wied. Ann. 51. p. 34. 1894.

Digitized by Google

findet, daß bei Vergrößerung der Schichtdicke die *Breite* des Absorptionsstreifens sich *nicht* ändert, und er bemerkt dazu, daß dieses Resultat nicht ohne weiteres für die *Gasdichte* gelte; in einer Note an derselben Stelle heißt es: „Die Kohlensäure der Zimmerluft steht unter einem Partialdruck von ca. $^1/_{1000}$ Atm. Es mag dies der Grund sein, weshalb die Breite des Absorptionsstreifens für *sie ein wenig schmäler* war" (nämlich im Vergleich mit Kohlensäure, die unter dem Drucke von 1 Atm. stand).

In der vorliegenden Untersuchung habe ich versucht, die Verbreiterung der Streifen mit wachsendem Druck nachzuweisen; das positive Ergebnis derselben gestattet unter anderem eine Kritik der von Arrhenius zur Stütze seiner Theorie der Eiszeit angestellten Versuche; außerdem ist noch bei einigen anderen strittigen Punkten eine Entscheidung möglich gewesen.

Die allgemeine Versuchsanordnung war folgende: Von der Lichtquelle L (vgl. Fig. 1) werden die Strahlen durch den

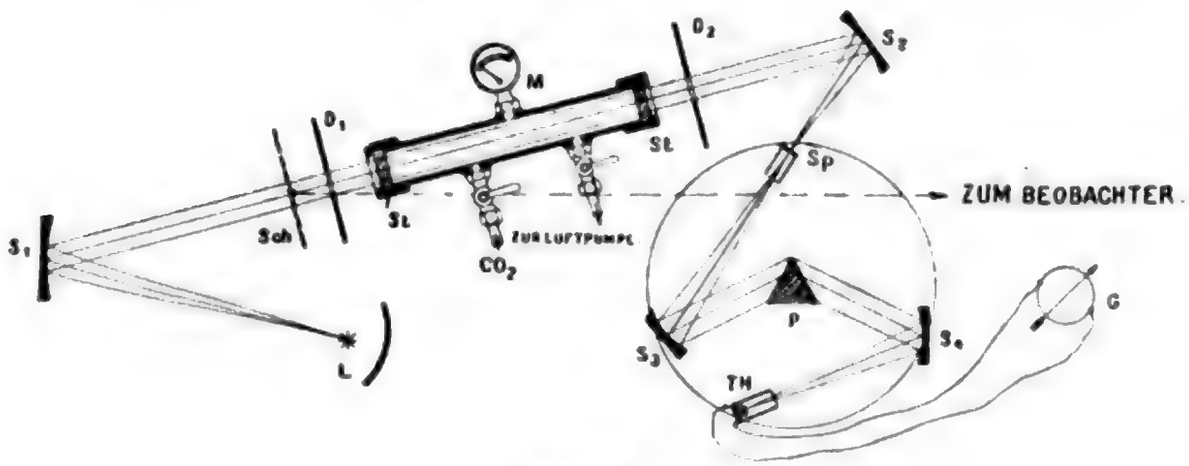


Fig. 1.

vorderseitig versilberten Hohlspiegel S_1 parallel gemacht und durchsetzen dann der Reihe nach das Diaphragma D, das Absorptionsgefäß, von dem unten weiter die Rede sein wird, und das Diaphragma D_2; darauf fallen sie auf den Hohlspiegel S_2, der auf den Spalt des Spektrometers ein reelles Bild der Lichtquelle entwirft. Das Spektrometer (von Schmidt & Haensch) war mit Spiegeleinrichtung (S_3 und S_4) versehen und wurde in der bekannten Weise justiert.

Die Beobachtung der strahlenden Energie geschah mit Hilfe einer Rubensschen Thermosäule. Durch eine Anzahl

Digitized by Google

rechteckiger Diaphragmen, deren schmalstes sich in unmittelbarer Nähe der Thermosäule befand und 0,6 mm breit war, wurden die 15 in einer geraden Linie angeordneten ungeradzahligen Lötstellen ausgeblendet. Die Temperaturempfindlichkeit[1]) der Thermosäule beträgt $860 \cdot 10^{-6}$ Volt pro Celsiusgrad; der gesamte Widerstand des Stromkreises (Thermosäule + Galvanometer) betrug ca. 15 Ohm, die Stromempfindlichkeit des Galvanometers angenähert $5 \cdot 10^{-10}$ Amp. Also entspricht einem Galvanometerausschlag von 1 mm eine Temperaturerhöhung der bestrahlten Lötstellen von $1 \cdot 10^{-5}$ Celsiusgraden.

Leider war die Ruhelage des benutzten Galvanometers infolge von magnetischen und mechanischen Störungen nicht sehr günstig, so daß eine große Anzahl von Einzelbeobachtungen gemacht werden mußte; besonders für die Absorptionsmessungen, bei denen die Konstanz der Lichtquelle während einer Versuchsreihe die Voraussetzung bildet, war dies ein beträchtlicher Nachteil. Nach mehreren Vorversuchen benutzte ich schließlich eine Nernstlampe (kleineres Modell der A.E.G. für 110 Volt Spannung), die allen Anforderungen genügte.

Das Prisma war ein Steinsalzprisma von 60° brechendem Winkel. Bei Beginn einer jeden Versuchsreihe wurde die Thermosäule mittels des Okulars so eingestellt, daß die D-Linie in der Minimumstellung auf die Lötstelle fiel. Da nun die D-Linie in der Minimumstellung fixiert wurde, und das Prisma keine automatische Minimumeinstellung besaß, so berechnete sich der Austrittswinkel aus dem Prisma für Strahlen von der Wellenlänge λ_D (der zugleich der Einfallswinkel für sämtliche Strahlen ist) aus der bekannten Gleichung

$$i = \arcsin(n_D \sin \varphi/2),$$

worin unter φ der brechende Winkel des Prismas, unter n_D der Brechungsexponent der Natriumlinie und unter i der Einfallswinkel zu verstehen ist. Nun besteht zwischen letzterem, dem Austrittswinkel i', dem brechenden Winkel φ und dem Brechungsexponenten n für eine beliebige Wellenlänge die Beziehung:

$$i' = \arcsin(\sin\varphi \sqrt{u^2 - \sin^2 i} - \cos\varphi \sin i).$$

1) H. Rubens u. E. Aschkinass, Wied. Ann. 64. p. 590. 1898.

Digitized by Google

Nach dieser Formel war i' mit Hilfe der Dispersionsbestimmungen von H. Rubens und A. Trowbridge[1]) als Funktion der Wellenlänge berechnet und graphisch dargestellt worden. Als Abszissen dieser Kurve wurden die Wellenlängen, als Ordinaten die Größen $(i-i')$ aufgetragen, d. h. die Ablenkung von der in Minimumstellung befindlichen D-Linie an gerechnet; dies ist auch im folgenden immer unter Ablenkung verstanden.

Die Kohlensäure wurde in einem starken eisernen Rohr von 50 mm äußerem, 33 mm innerem Durchmesser eingeschlossen. Die innere Rohrwand war stark oxydiert, um die Reflexion von Wärmestrahlen möglichst auszuschließen. Auf die Enden des Rohres konnten starke Kappen aus Eisen aufgeschraubt werden, welche eine Bohrung von 32 mm Durchmesser besaßen. Durch die Kappen und zwischengelegte Lederringe wurden Messingringe, die in der Mitte Steinsalzplatten von 1 cm Dicke und 3 cm Durchmesser eingekittet hielten, gegen die gut geschliffenen Rohrenden gepreßt. Das Rohr wahr mit drei Hähnen versehen, von denen der eine zu einem Manometer (M), der zweite zu einer Kohlensäurebombe, und der dritte zu einer Luftpumpe führte.

Die Messungen wurden nach dem Vorgange Paschens in der Weise ausgeführt, daß Energiekurven aufgenommen wurden, und zwar einmal wenn das Absorptionsrohr mit Luft, das andere Mal mit Kohlensäure von bestimmtem Drucke gefüllt war; zur Kontrolle der Konstanz der Wärmequelle wurde dann noch eine dritte Beobachtungsreihe unter denselben Bedingungen wie die erste angestellt. Nun enthält aber die Luft gleichfalls Kohlensäure, die unter einem Partialdruck von $^1/_{1000}$ Atm. steht, und diese winzige Menge genügt bereits, um Absorptionen hervorzurufen, die sich als Diskontinuitäten in der primären Energiekurve zeigen. Da nun die Dispersion ziemlich gering und die Thermosäule ziemlich breit ist, so hat man es keineswegs mit homogenem Licht zu tun. In Verbindung mit der starken Absorption der in der atmosphärischen Luft vorhandenen CO_2 bewirkt nun dieser Umstand, daß man die Absorption der Kohlensäure nicht ohne weiteres aus dem Unterschied der beiden Energiekurven herleiten kann, wie

1) H. Rubens u. A. Trowbridge, Wied. Ann. 60. p. 724. 1897.

Digitized by Google

Paschen gezeigt hat.. Man müßte zu diesem Zwecke vielmehr eine Energiekurve als primäre zugrunde legen, bei der die absorbierenden Stoffe der Luft beseitigt sind. Wenn man nicht den ganzen Apparat ins Vakuum setzen kann oder will, so bleibt nichts anderes übrig, als die Diskontinuitäten, die durch die absorbierende Wirkung der CO_2 der Zimmerluft in der primären Energiekurve hervorgerufen werden, dadurch fortzuschaffen, daß man durch graphische Interpolation die Kurve kontinuierlich macht. Über die Berechtigung dieses Verfahrens vergleiche die Diskussion zwischen Paschen und Angström.[1])

Die Einzelbeobachtungen, aus denen sich eine vollständige Beobachtungsreihe zusammensetzte, wurden im Spektralgebiet von 1—6 μ angestellt, und zwar wurde das Spektrometer von Winkelminute zu Winkelminute verstellt. Wegen der schon oben erwähnten schlechten Ruhelage des Galvanometers mußte bei jeder Spektrometereinstellung aus 7—10 Einzelbeobachtungen das Mittel genommen werden. Der Zutritt der Strahlung zur Thermosäule wurde durch Aufziehen eines Fallschirmes herbeigeführt.

Zur Prüfung der Justierung und ersten Orientierung im Spektrum habe ich zunächst die Emissionskurve des Auerbrenners aufgenommen, der in dem für die vorliegende Untersuchung in Betracht kommenden Spektralgebiete die Emissionsmaxima des Wasserdampfes bei 2,66 μ und der Kohlensäure bei 4,4 μ besitzt. Die betreffenden Maxima fanden sich an denselben Stellen des Spektrums, wie bei den Untersuchungen von Paschen, Rubens und Aschkinass.

Es zeigte sich nun bei den eigentlichen Messungen der Befund Paschens genau bestätigt. Als in dem Absorptionsrohr Zimmerluft, d. h. CO_2 von $^1/_{1000}$ Atm. Partialdruck enthalten war, zeigte sich bei 2,7 μ eine Absorption von im Mittel 22 Proz. und bei 4,4 μ von 37,5 Proz.; natürlich war diese Absorption durch die im *ganzen* Strahlengange befindliche Kohlensäure hervorgerufen. Wurde dann das Rohr mit Kohlensäure von 1 Atm. Druck gefüllt, so stieg die Absorption auf 28,8 Proz.

1) F. Paschen, Wied. Ann. **51.** p. 9. 1894; **53.** p. 287. 1894; K. Ångström, Wied. Ann. **52.** p. 508. 1894.

Digitized by Google

bez. auf 62,7 Proz. Wenn nun die Schichtdicke von 50 cm auf 200 cm erhöht wurde, was in einigen Versuchen geschah, so war keine Änderung der Absorption mit Sicherheit nachweisbar, so daß der Schluß berechtigt ist, daß eine 50 cm dicke Schicht Kohlensäure die Absorption sozusagen vollständig bewirkt hat; wahrscheinlich ist eine noch geringere Schicht dazu ausreichend. Auch zeigt sich hier die oben erwähnte Beobachtung Paschens über die Streifenbreite bestätigt: bei $^1/_{1000}$ Atm. betrug die scheinbare Breite 9′ (von 1° 40′ bis 1° 49′ von der Minimumstellung an gerechnet) bez. 16′ (von 1° 59′ bis 2° 15′); dagegen fand ich bei 1 Atm. eine Breite von 14′ (von 1° 38′ bis 1° 52′) bez. von 21′ (von 1° 57′ bis 2° 18′). Dieses Resultat ermutigte dazu, die Versuche bei höherem Druck fortzusetzen.

Ich habe demgemäß in derselben Weise Beobachtungeu angestellt, wenn das Rohr mit Kohlensäure von 1, 2, 3 und 4 Atm. gefüllt war. Die größte Schwierigkeit bei diesen Messungen bestand darin, das Rohr gasdicht zu bekommen. Nachdem Leder- und Gummidichtungen völlig versagt hatten, bewährte sich sogenanntes „Klingerit“ sehr gut.

Bei den Messungen ergab sich nun folgendes Resultat:

Bei jeder Druckzunahme fand eine *Verbreiterung* der beiden Streifen statt, die schließlich sogar ineinander übergingen. Gleichzeitig ging die Maximalabsorption in beiden Fällen beträchtlich in die Höhe. *Durch bloße Vergrößerung der Schichtdicke bis zu einer Länge von 200 cm*[1]) *war weder das eine noch das andere Resultat zu erzielen*, vielmehr blieb sowohl die Maximalabsorption bei demselben Wert stehen, den sie bei 50 cm Schichtdicke besaß, als auch blieb die Streifenbreite die nämliche.

Um die Messungen an einem Beispiele zu zeigen, gebe ich meine Beobachtungen für den Absorptionsstreifen von 2,7 μ in Fig. 2 wieder. Da die verschiedenen Messungsreihen zum Teil mit verschiedener Empfindlichkeit angestellt worden sind, so habe ich sie sämtlich auf die *nämliche* primäre Energiekurve

1) Zu diesen Versuchen benutzte ich ein Messingrohr von der angegebenen Länge, das zur Vermeidung von Reflexionen geschwärzt und mit neun in Abständen von 20 cm befindlichen Diaphragmen versehen war. Die Enden waren durch Glimmerplatten verschlossen.

Digitized by Google

umgerechnet; der gestrichelte Teil der primären Energiekurve ist durch graphische Interpolation gewonnen, wie oben dargelegt. Aus den der Fig. 2 zugrunde liegenden Zahlen ist die folgende Tabelle (vgl. p. 102) berechnet; die Zahlen bedeuten die Absorption der CO_2 in Prozenten der auffallenden Strahlungsintensität; der Kürze halber bedeutet $(CO_2)_n$ die Absorption der CO_2 bei n Atm. Druck. Diese Zahlen bedeuten keineswegs die wirklichen Absorptionswerte, weil die Lötstellen der Thermosäule eine endliche Breite besitzen; sie sind daher nur für die benutzte Anordnung maßgebend, und würden sich bei einem anderen Apparate anders ergeben. Indessen beeinträchtigt dieser Umstand nicht die Ziele der vorliegenden Untersuchung.

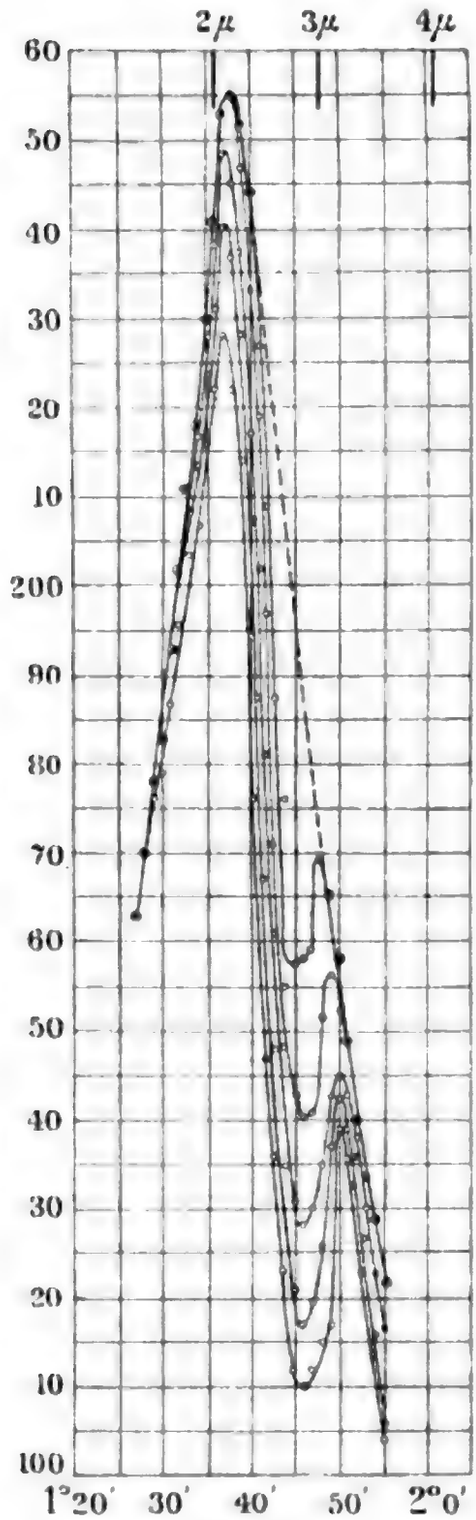


Fig. 2.

Wenn ich diese Zahlen dennoch in extenso wiedergebe, so geschieht es aus dem Grunde, weil es die ersten Absorptionsmessungen bei CO_2 von höherem Drucke sind. Fig. 3 stellt diese Tabelle dar. Eine am oberen Rande angebrachte Teilung gibt die zu den Ablenkungen $(i - i')$ gehörigen Wellenlängen in μ an. Was nun die Kurven der Fig. 3 lehren, ist folgendes:

1. Man sieht deutlich, daß mit höherem Druck eine Verbreiterung der Streifen und eine Vergrößerung der Maximalabsorption eintritt. Andererseits zeigen die Beobachtungen Paschens, sowie meine eigenen, daß beides bei Vergrößerung der Schichtdicke nicht der Fall ist. Daraus ergibt

Digitized by Google

sich nun das Resultat, daß es bei der Absorption eines Gases nicht allein auf die Anzahl der absorbierenden Moleküle, sondern auch auf ihre Dichte pro Volumeneinheit ankommt. Dies ist in bestem Einklange mit sämtlichen bisherigen Kenntnissen über die Absorption im sichtbaren Gebiet. Nachdem die vor-

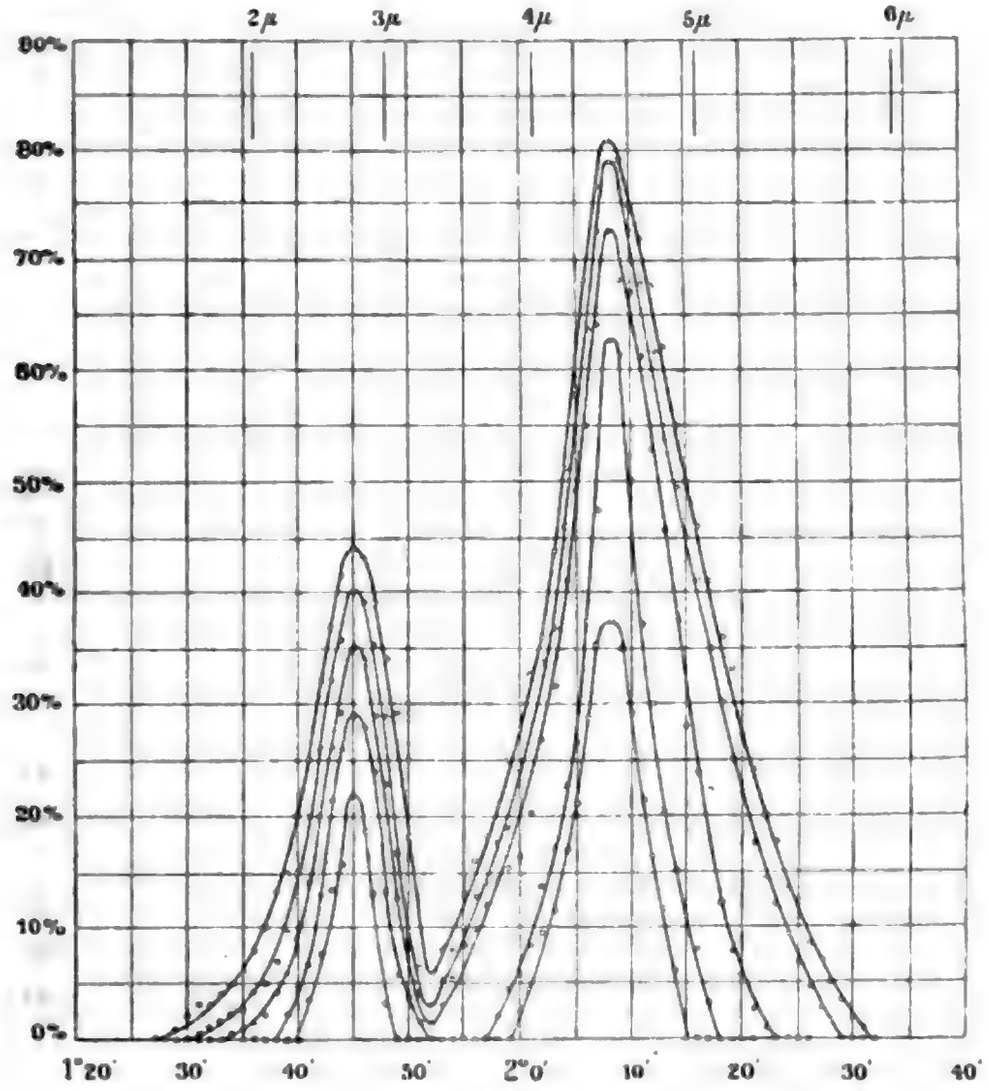


Fig. 8.

liegende Arbeit bereits im wesentlichen abgeschlossen war, hat Planck[1]) aus seiner Theorie der Dispersion und Absorption dieselbe Folgerung gezogen. Seine Untersuchungen führen ihn zu dem Resultat, daß bis zu einer gewissen sehr kleinen Dichte Vergrößerung der Schichtdicke und des Druckes einander äquivalent sind, sobald aber die Dichte weiter steigt,

1) M. Planck, Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. zu Berlin 1908. I. p. 480 ff.

Digitized by Google

$i - i'$	$(CO_2)_0$	$(CO_2)_I$	$(CO_2)_{II}$	$(CO_2)_{III}$	$(CO_2)_{IV}$
1° 27′					
28					0
29					1
30					2
31				0	3
32				1	3
33			0	1,5	4
34			0,5	2	5
35			0,8	2,5	6
36			1,2	4	8
37			2	5	10
38		0	4	7	13
39		2	6	9,5	15
40	0	4,5	9	15	20
41	3,8	6,8	14	20	25
42	7,5	12,8	20	26	32
43	13,6	21,2	26	32	37
44	15,8	25,8	29	35,5	41,5
45	22	28,8	35	40	44
		erstes Maximum bei 2,7 μ.			
46	18,3	27,8	33,6	39	43
47	13,3	23,5	29	35,2	39
48	3,2	13,1	22,8	28,5	34
49	0	5,7	13,3	16,6	29
50		3,5	8,2	9,8	18
51		1,4	4	6,5	11
52		0	1,3	3	6
53			3	5,4	8
54			5,4	8	11
55			8,5	10	12,5
56			10	13	16
57		0	12	14	18
58		2	14,5	17,4	21
59	0	4,7	15,3	18,8	25

Digitized by Google

$i - i'$	$(CO_2)_0$	$(CO_2)_I$	$(CO_2)_{II}$	$(CO_2)_{III}$	$(CO_2)_{IV}$
2° 0′	2,5	5,8	16,1	24,2	27,5
1	4,5	8,2	20,2	28	32,5
2	9,5	13,5	26,5	33,3	36
3	11,6	17	31,4	36,8	43,5
4	17	22,6	41	45,8	51
5	21,3	26,3	49	57,5	60
6	28,8	37,5	55	63,6	68
7	35,5	47,5	64	72,5	76,5
8	37,5	62,7	72,5	78,8	81
		zweites Maximum bei 4,4 μ.			
9	35	61,2	68	76,2	79
10	29	50	67	72,5	75
11	21,5	37	61	67,8	72
12	16,5	30	52,7	61,8	67,5
13	11,8	20,5	45,5	53,5	62
14	6,1	15	37,8	49,5	55
15	0	11	27,8	45,4	50
16		8	23,8	41,2	46
17		3	22,2	35	41
18		0	12	30	36
19			7,8	25	33
20			5,7	22	27
21			2,5	17,5	24
22			1	14,5	20
23			0	12	17,5
24				9,5	13,2
25				7	11
26				4,8	8,5
27				2,5	7
28				1,5	5
29				0	3,8
30					1,9
31					1
32					0

Digitized by Google

tritt Verbreiterung des Absorptionsstreifens nach beiden Seiten hin ein, und zwar eine größere nach Seite der längeren Wellen. Daß diese Asymmetrie der Verbreiterung in meinen Kurven nicht zutage tritt, liegt an einem Umstande, den ich unten weiter besprechen werde.

2. Arrhenius hat die Gesamtabsorption der CO_2 bei verschiedenen Drucken bestimmt; er ging bis zu 7 Atm. bei 50 cm Schichtdicke. Seine Resultate zeigen eine mit der Kohlensäuremenge, d. h. *bei seinen Versuchen mit dem Druck kontinuierlich steigende Absorption.* Dies Ergebnis steht mit dem obigen qualitativ — eine quantitative Vergleichung ist durch die Verschiedenheit der Versuchsanordnungen ausgeschlossen — im Einklange. Arrhenius hat jedoch aus seinen Zahlen den Schluß gezogen, daß eine Abnahme des Kohlensäuregehaltes der Erdatmosphäre eine starke Temperatursenkung der Erde zur Folge haben müßte, da infolge der nach seinen Zahlen verminderten Absorption eine stärkere Ausstrahlung der Erde in den Weltraum stattfindet. Er erblickt in diesem Umstande eine mögliche Ursache der Eiszeit. Indessen ist nach dem Obigen dieser Schluß nicht erlaubt, da die Kohlensäure der Erdatmosphäre sich ja unter dem geringen Druck von $^1/_{1000}$ bis $^1/_{3000}$ Atm. befindet. Es liegt also dem Schlusse Arrhenius' die durch die vorliegenden Versuche als falsch erwiesene Annahme zugrunde, daß Variation der Schichtdicke und des Druckes den gleichen Einfluß auf die Absorption haben. Damit fällt dieser Erklärungsversuch der Eiszeit zusammen, denn Änderungen des CO_2-Gehaltes haben überhaupt keinen Einfluß auf die Erdtemperatur, solange die Abnahme der Kohlensäure *unter 80 Proz. der bisherigen Menge* bleibt.[1]) — Die Versuche Arrhenius' bilden also zwar eine schätzenswerte Ergänzung des Beobachtungsmateriales, beweisen aber für die vorliegende Frage nichts.

3. Ångström[2]) hat kürzlich — nachdem er früher die entgegengesetzte Ansicht vertreten hat — seinen Standpunkt dahin präzisiert, daß die Absorptionsstreifen der Kohlensäure ein kontinuierliches Band bilden, und nicht, wie es die Beob-

1) Ich gedenke dies an anderer Stelle ausführlich zu begründen.
2) K. Ångström, Öfversigt af K. Vetensk. Akad. Förh. p. 887. 1901.

Digitized by Google

achtungen Langleys zu fordern scheinen, aus einer großen Anzahl feiner Linien bestehen. Falls diese feinen Linien tatsächlich existieren, so kann man mit gewöhnlichen Mitteln dieselben nicht finden, da der Bolometerstreifen zu breit ist; man mißt überall nur Mittelwerte der Absorption. Nun spricht allerdings der Umstand, daß man bei Vergrößerung der Schichtdicke niemals die Absorption 100 Proz. erhält, auf den ersten Anschein direkt zugunsten der Annahme der feinen Linien. Indessen wäre ein solcher Schluß, wie Paschen gezeigt hat, nicht bündig; denn da nur einmalige spektrale Zerlegung angewendet ist, hat man außer der Wellenlänge, die man messen will, immer noch „falsches" Licht auf dem Bolometerstreifen, das durch diffuse Reflexion etc. an den Wänden des Prismas entstanden ist. Dieses „falsche Licht" könnte unter Umständen ganz wohl einen Betrag von 50 Proz. erreichen. Ein strikter Beweis für die Existenz der feinen Linien wird dagegen geliefert durch die Beobachtungen unter höherem Druck; denn in diesem Fall *verbreitern* sich die Streifen und die Maximalabsorptionen steigen. Das ist durch „falsches Licht" nicht mehr erklärbar, denn durch eine Steigerung des Druckes könnte dies nicht weggeschafft werden. Umgekehrt erklären sich beide Tatsachen durch das *Breiterwerden* der feinen Linien.

Dies ist auch der Grund, weshalb die von der Planckschen Theorie geforderte Asymmetrie der Verbreiterung nicht in die Erscheinung tritt; das Bolometer zeigt eben *direkt* die feinen Linien überhaupt nicht an.

Breslau, den 12. November 1904.

(Eingegangen 20. November 1904.)

Digitized by Google

7. *Über die selektiven Eigenschaften von Resonatorengittern;* *von Clemens Schaefer.*

Wie Garbasso[1]) gezeigt hat, haben Systeme von linearen Resonatoren selektive Eigenschaften gegenüber elektrischen Wellen, deren Länge von derselben Größenordnung wie ihre eigene Lineardimension ist. Diese Resonatorengitter reflektieren in beträchtlichem Maße nur diejenige Wellenlänge, die der Eigenperiode der Resonatoren entspricht. Wenn man also die Anordnung so trifft, daß zwischen Sender und Empfänger ein solches Resonatorengitter in den Strahlengang eingeschaltet wird, so zeigt der Empfänger, z. B. ein Klemenčičsches Thermoelement, eine durch diese Gitter hervorgebrachte Absorption an, die um so beträchtlicher ist, je näher die Periode der auffallenden Strahlung der Eigenperiode des Systems kommt.

Vor einiger Zeit haben ferner Aschkinass und ich[2]) gezeigt, daß diese Gitter, wenn sie in Medien von verschiedener Dielektrizitätskonstante eingetaucht sind, eine analoge Regel befolgen, wie sie aus der Optik der sichtbaren Strahlen als „Kundtsche Regel" bekannt ist. Endlich gelang Garbasso und Aschkinass[3]) der Nachweis, daß man durch dreidimensional aufgebaute Resonatorengitter sogar Dispersion der Strahlen elektrischer Kraft erzielen kann.

Nach alledem verhalten sich diese Systeme linearer Resonatoren gegenüber elektrischen Wellen analog wie dispergierende Körper mit einem Absorptionsstreifen gegenüber der Licht- und Wärmestrahlung.

Vor kurzem hat nun Planck[4]) eine Theorie der Dispersion und Absorption auf elektromagnetischer Grundlage entwickelt, in der unter anderem die Abhängigkeit der Absorption von

1) A. Garbasso, Atti Acc. di Torino 28. 1893; Journal de physique (3) 2. p. 259. 1893.

2) E. Aschkinass u. Cl. Schaefer, Ann. d. Phys. 5. p. 489. 1901.

3) A. Garbasso u. E. Aschkinass, Wied. Ann. 53. p. 534. 1894.

4) M. Planck, Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. zu Berlin I. p. 470. 1902; l. c. p. 480. 1903.

Digitized by Google

der Anzahl der absorbierenden Resonatoren in der Volumeinheit untersucht wird. Diese Untersuchung hat zu einer ganz bestimmten Lösung dieser Frage geführt, die sich leider aus Mangel an experimentellem Material nur in recht unvollkommener Weise hat prüfen lassen. Dies legte mir den Gedanken nahe, zu untersuchen, wie die selektiven Eigenschaften von solchen Resonatorengittern sich ändern, wenn sowohl die *Anordnung* als auch die *Dichte* der Resonatoren variiert wird; im besonderen legte ich mir die Frage vor, ob sich Anordnungen realisieren lassen, die analoge Erscheinungen darbieten, wie sie von der Planckschen Theorie verlangt werden.

In der Tat haben sich solche Ähnlichkeiten in dem Verhalten der Gitter gezeigt; allein auch — was in Anbetracht der vielen einschränkenden Voraussetzungen der Planckschen Theorie nicht unerwartet kommen konnte — abweichende Ergebnisse.

Die Darlegung der beobachteten Erscheinungen ist das Ziel dieser Arbeit. Zum Zwecke dieser Untersuchung bedurfte ich einer Vorrichtung, um die Wellenlänge in einem bestimmten Intervalle ändern zu können. Man kann das sehr einfach in der Weise machen, daß man durch übergeschobene oder eingesteckte Stifte die Länge des Erregers und des Empfängers verändert. Ich konstruierte deshalb einen Erreger dieser Art ähnlich wie Hr. Lindman [1]) es getan hat; es erübrigt deshalb eine genaue Beschreibung desselben. Der Empfänger bestand aus einem Thermoelement Klemenčičscher Konstruktion: der Resonator desselben konnte in derselben Weise durch Einstecken von Metallstäbchen verlängert werden wie der Erreger. Ich stellte mir so Wellen von ungefähr 6, 8, 10, 12, 14, 16, 18, 20 cm Länge her; die Längen des Erregers und Empfängers sind dann ungefähr gleich der halben Wellenlänge. Die Perioden sind, streng genommen, langsamer als es der Wellenlänge in Luft zukäme, da beide Apparate in Hartgummi eingebettet sind; dasselbe gilt von den später zu besprechenden Resonatoren.

Erreger und Empfänger waren beide im Brennpunkte von Hohlspiegeln angebracht, in der Weise, daß der Vektor der

1) K. F. Lindman, Ann. d. Phys. 4. p. 617. 1901.

Digitized by Google

elektrischen Kraft horizontal lag; die Versuchsanordnung selbst war folgende.

In einer Entfernung von 50 cm vor dem Erreger stand ein großer Metallschirm mit einer rechteckigen Öffnung von $35 \times 45\,cm^2$; dahinter, in einem Abstande von 20 cm ein zweites Metalldiaphragma von $24 \times 32\,cm^2$ Öffnung; unmittelbar hinter diesem stand ein Hertzsches Gitter mit vertikalen Drähten. Dann folgte in einem Abstande von 35 cm ein Holzschirm mit einem Ausschnitt von der Größe des zweiten Diaphragmas; der Ausschnitt konnte durch die benutzten Resonatorengitter ausgefüllt werden. Führungsleisten und Anschläge sorgten dafür, daß die Stellung der Gitter bei allen Versuchen die nämliche blieb. Dann folgte in einer Distanz von 30 cm der Empfänger, von dem Drähte zu einem in Juliusscher Aufhängung befindlichen Du Bois-Rubensschen Kugelpanzergalvanometer führten. Dies war zu einer Empfindlichkeit von 10^{-9} Amp. astasiert. Wurde nun in den Strahlengang ein Hertzsches Gitter mit horizontalen Drähten eingeschaltet, so verschwand der Ausschlag nicht vollständig, wie es eigentlich hätte der Fall sein sollen. Durch Umwickeln der Galvanometerleitung mit Stanniol gelang es indessen, diese Störung auf den Betrag von 3 bis 4 mm herabzudrücken, welcher bei den beobachteten Ablesungen in Abrechnung gebracht wurde.

Die Resonatoren wurden aus Stanniol geschnitten und auf dünne Hartgummiplatten aufgeklebt; sie hatten eine Länge von 5 cm, eine Breite von 0,3 cm.

Wenn man nun in den Strahlengang ein Gitter mit sehr wenigen Resonatoren (6—10) brachte, so erhielt man eine vollkommen symmetrische Absorptionskurve, die sich bei Zunahme der Resonatoren in bescheidenem Maße erhöhte, ohne daß sich das Maximum der Absorption jedoch verschob. Dieser Fall entspricht dem Planckschen Typus II von Absorptionskurven. Da dieser Fall schon häufig bei Gittern beobachtet worden ist, so verzichte ich darauf, ihn durch Beispiele und Kurven zu belegen.

Bei weitem interessanter ist nun der Fall, den Planck als Typus III bezeichnet und der aus dem Typus II sich entwickelt, wenn die Dichte der Resonatoren gesteigert wird. Ich legte

Digitized by Google

demgemäß besonderen Wert darauf, die Erscheinungen zu verfolgen, die sich bei immer größerer Zunahme der Resonatorenanzahl ergaben.

Wenn man nun von einem Gitter *A* mit relativ großer Resonatorenzahl (20—70) ausgehend zu einem anderen *B* übergeht, das aus *A* dadurch entstanden ist, daß die sämtlichen Entfernungen zwischen den Resonatoren im nämlichen Verhältnisse verkleinert werden, so erhält man bei Vergleichung der Absorptionskurven *A* und *B* zwar im allgemeinen das Resultat, daß die Maximalabsorptionen gegeneinander verschoben sind; aber während die Planck'sche Theorie eine Verschiebung des Maximums nach größeren Wellenlängen (nach rechts) mit zunehmender Resonatorendichte fordert, ergibt sich hier je nach den Umständen eine Verschiebung nach *rechts* oder links; ja es lassen sich Fälle realisieren, in denen überhaupt keine Verschiebung zu konstatieren ist, obwohl die Absorption beträchtlich, der Plancksche Typus II also *nicht* mehr vorliegt.

Man wird dadurch zu dem Schlusse gedrängt, daß bei Verringerung des Abstandes zwischen den Resonatoren zwei entgegengesetzt gerichtete Wirkungen, eine nach *rechts*, eine nach links verschiebende, tätig sind, die bei geeigneter Anordnung sich gegenseitig kompensieren können. In der Tat läßt sich dies leicht durch folgende Überlegung zeigen, wenn wir uns der Einfachheit halber auf die Betrachtung von zwei Resonatoren beschränken.

Bezeichnet w den Widerstand, L_{11} den Koeffizienten der Selbstinduktion, L_{12} den der wechselseitigen Induktion, C die Kapazität jedes der beiden vollkommen identischen Resonatoren, i_1 und i_2 die Stromstärke zur Zeit t, so bestehen die Differentialgleichungen[1])

$$(1) \qquad \frac{d^2 i_1}{dt^2} + \frac{w_1}{L_{11}} \frac{d i_1}{dt} + \frac{i_1}{L_{11} C} = - \frac{L_{12}}{L_{11}} \frac{d^2 i_2}{dt^2},$$

$$(2) \qquad \frac{d^2 i_2}{dt^2} + \frac{w_1}{L_{11}} \frac{d i_2}{dt} + \frac{i_2}{L_{11} C} = - \frac{L_{12}}{L_{11}} \frac{d^2 i_1}{dt^2},$$

1) Vgl. z. B. P. Drude, Physik des Äthers p. 358. Gleichung (18) und (19). Bei Drude sind infolge eines Druckfehlers die rechten Seiten der Gleichungen (18) und (19) mit dem *positiven* Vorzeichen geschrieben.

Durch Elimination, z. B. von i_2 aus Gleichung (1), erhält man eine Differentialgleichung 4ter Ordnung für i_1 sowohl wie für i_2. Wenn man die Glieder mit w_1 vernachlässigt, so erhält man das allgemeine Integral in der Form:

$$i_1 = A \cos 2\pi \left(\frac{t}{T_1} + \delta_1\right) + B \cos 2\pi \left(\frac{t}{T_2} + \delta_2\right),$$

$$i_2 = A \cos 2\pi \left(\frac{t}{T_1} + \delta_1\right) - B \cos 2\pi \left(\frac{t}{T_2} + \delta_2\right),$$

wo A, B, δ_1, δ_2 Integrationskonstanten sind und

$$T_1 = 2\pi \sqrt{(L_{11} + L_{12})\, C},$$

$$T_2 = 2\pi \sqrt{(L_{11} - L_{12})\, C}$$

ist. Da nun die beiden Resonatoren vollkommen identisch sind und auch die Anfangsbedingungen gleich sind, so ist ferner:

$$i_1 = i_2, \text{ d. h. } B = 0.$$

Also erhält man das Resultat:

$$i_1 = i_2 = A \cos 2\pi \left(\frac{t}{T_1} + \delta_2\right).$$

Statt der Schwingungsdauer $T_0 = 2\pi \sqrt{L_{11}\, C_0}$, wo C_0 die Kapazität eines einzelnen Resonators bedeutet, führen die beiden zusammen jeder eine Schwingung von der Periode T_1, die den angegebenen Wert hat, aus. Bei der Beurteilung des Unterschiedes zwischen T_1 und T_2 darf nicht übersehen werden, daß sich durch Annäherung des zweiten Resonators auch die Kapazität C_0 verändert hat. Man kann nun folgende zwei einfache Fälle unterscheiden:

1. Die Resonatoren liegen *horizontal* nebeneinander:

Dann kehren sie sich die ungleichnamig geladenen Enden zu; die Kapazität eines Resonators C_1 ist also jetzt größer wie seine ursprüngliche C_0; also ist die Periode

$$T_1 = 2\pi \sqrt{(L_{11} + L_{12})\, C_1} > T_0.$$

Je näher die beiden Resonatoren aneinander rücken, desto größer werden L_{12} und C; d. h. das Maximum der Absorption verschiebt sich bei Verringerung des *horizontalen* Abstandes

Digitized by Google

nach *größeren* Wellenlängen, entsprechend der Forderung der Planckschen Theorie.

2. Die Resonatoren liegen vertikal untereinander:

In diesem Falle ist, wie aus der Figur sofort ersichtlich, die Kapazität $C_2 < C_0$; da aber andererseits an Stelle von L_{11} die Summe $(L_{11} + L_{12})$ getreten ist, so kann man, ohne die Induktionskoeffizienten zu kennen, nichts darüber aussagen, ob T_2 größer als T_0 oder kleiner als T_0 ist. Läßt man die Resonatoren aneinander rücken, so vergrößert sich L_{12}, und verkleinert sich C_2, so daß man auch hier a priori nicht in der Lage ist, etwas über den Sinn der Veränderung der Periode anzugeben. Indessen habe ich bei der experimentellen Untersuchung in *allen* Fällen gefunden (ich habe ungefähr 20 Gitter untersucht), daß der kapazitäts*vermindernde* Einfluß denjenigen der Vergrößerung der wechselseitigen Induktion *überwiegt*, daß also $T_2 < T_0$. Daß Absorptionsmaximum verschiebt sich nach *kleineren* Wellenlängen.

Natürlich will ich damit nicht die *Möglichkeit* leugnen, daß es unter Umständen auch anders sein könne; aber da ich eine derartige Umkehrung nicht gefunden habe, werde ich mir erlauben, folgende Vereinfachung eintreten zu lassen: Im Falle 1 ist L_{12} sehr klein, und wirkt außerdem im nämlichen Sinne wie C_1; die Veränderung der Periode ist also in diesem Falle sicher in überwiegendem Maße der Vergrößerung der Kapazität zuzuschreiben. Im Falle 2 ist L_{12} größer wie im Falle 1 und wirkt der Wirkung einer Änderung von C_2 entgegen; doch ist dem *Sinne* nach die *beobachtete* Veränderung von T_2 so, als ob $L_{12} = 0$ wäre und C_2 allein sich änderte. Wir können also zusammenfassend sagen:

Man kann in den beobachteten Fällen, wenn man nur die *Richtung* der Verschiebung ins Auge faßt, zur Vereinfachung $L_{12} = 0$ annehmen und die Verschiebung lediglich auf das Konto der Veränderung der Kapazität setzen.

Digitized by Google

Da es mir im folgenden lediglich auf die qualitative Seite ankommt, so werde ich in diesem Sinne L_{12} in beiden Fällen gleich Null annehmen.

Um den zweiten Fall *rein* zu haben, kann man folgenden Versuch machen: Man stellt sich ein Gitter her aus *einer einzigen Vertikalkolumne* von Resonatoren, welches an einer bestimmten Stelle sein Absorptionsmaximum hat. Aus diesem Gitter nimmt man dann eine bestimmte Anzahl von Resonatoren, z. B. jeden zweiten nnd dritten fort, wodurch die *Vertikal*abstände sich auf ungefähr das Dreifache vergrößerten. Dann nimmt der kapazitätsverkleinernde Einfluß ab, das Maximum dieses zweiten Gitters muß gegen das des ersten nach *rechts* verschoben sein.

Die Konstanten des Gitters, mit dem ich diesen Versuch ausführte, waren folgende:

Die Resonatoren hatten die oben angegebenen Dimensionen; für einen einzelnen hätte das Maximum des Mitschwingens ungefähr bei der Empfängerlänge 5 cm ($\lambda = 10$ cm) liegen müssen. Bei dem benutzten Gitter waren 26 Resonatoren vertikal untereinander in Abständen von 1 cm angeordnet; das Resultat war eine solche Verschiebung des Absorptionsmaximums nach *links*, daß dasselbe bei der Empfängerlänge 3 cm ($\lambda = 6$ cm) bereits überschritten ist, wie Fig. 1, Kurve *B* zeigt.

In der Zeichnung sind als Abszissen die Empfängerlängen ($= {}^1/_2\,\lambda$), als Ordinaten die Absorptionen in Prozenten der auffallenden Strahlung aufgetragen.

Nun wurde aus diesem Gitter jeder zweite und dritte Resonator fortgenommen; die Zahl der noch übrig gebliebenen war neun. Die Folge davon ist, daß das Maximum der Absorption jetzt nach $\lambda/2 = 5$ cm gerückt ist, wo auch angenähert das Maximum für einen einzelnen Resonator liegen müßte; der kapazitätsvermindernde Einfluß ist also hier schon fast Null geworden (Fig. 1, Kurve *A*). Das entsprechende Experiment für den Fall 1, wo man also nur eine *horizontale* Reihe von Resonatoren anzuwenden hätte, läßt sich in dieser einfachen Form nicht gut ausführen, da auf eine Reihe höchstens 3 bis 4 Resonatoren gehen und so die Absorption zu schwach werden würde; aber man kann mehrere in *großem* vertikalen Abstande befindliche Reihen nehmen, so daß der

Digitized by Google

kapazitätsvermindernde Einfluß des vorherigen Falles verschwindend klein wird.

Ich benutzte zu diesem Versuche folgende Gitter (α und β): Die horizontalen Reihen bestanden aus vier Resonatoren derselben Dimensionen, die bei α eine Distanz von 1 cm, bei β von 0,2 cm hatten. Sechs solcher Reihen befanden sich untereinander in Abständen von 6 cm bei *beiden* Gittern. Sie unterschieden sich also nur durch die horizontalen Abstände der

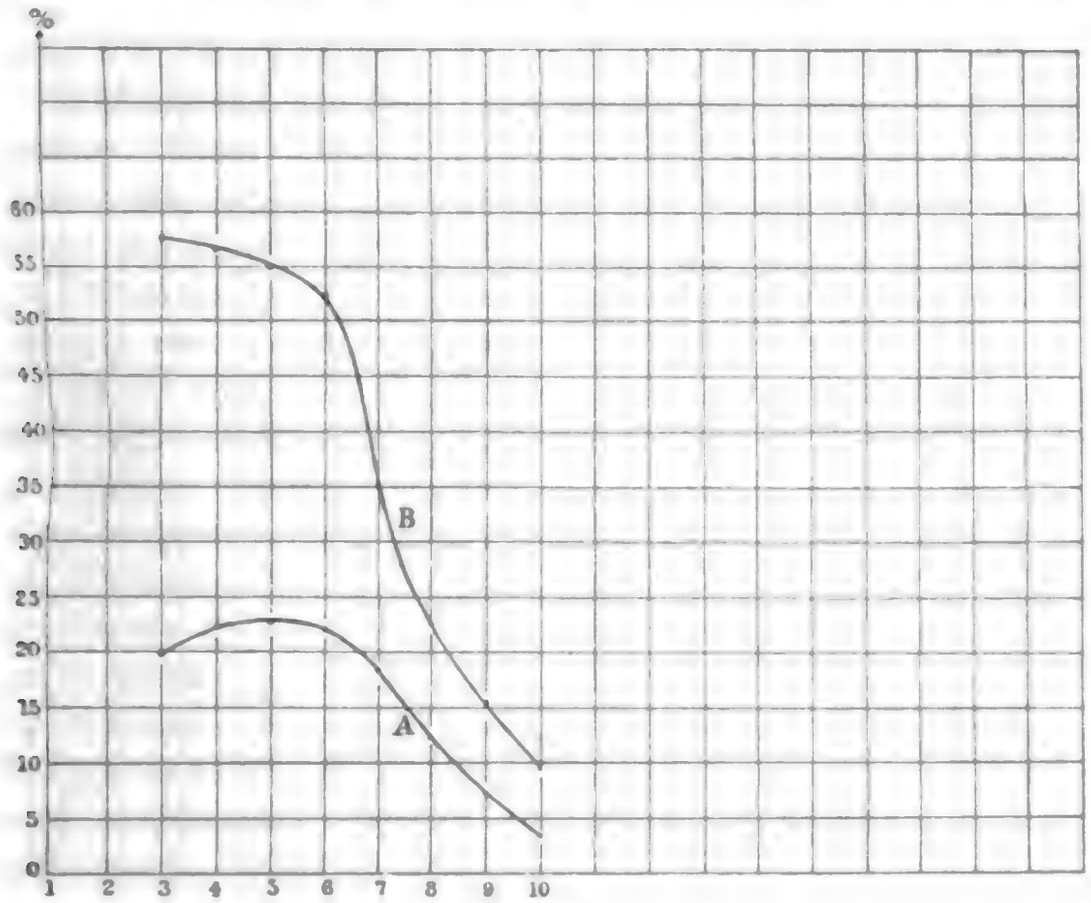


Fig. 1.

Vertikalkolumnen. In der Tat zeigt Fig. 2, Kurve β eine starke Verschiebung nach *rechts* gegenüber α.

Die Kurven α und β zeigen nun die charakteristischen Eigenschaften der Absorptionskurven vom Planckschen Typus III. Die Verschiebung des Maximums nach größeren Wellenlängen ist bereits erwähnt; die Kurven sind unsymmetrisch, nach rechts steiler abfallend als nach links, endlich nach rechts stärker verbreitert als nach links. Da ferner α und β die *nämliche* Anzahl von Resonatoren haben (24), so zeigt ein Blick auf die Kurven α und β, die an keinem Punkte

zusammenfallen, daß das *Beersche Gesetz von der Proportionalität zwischen den Extinktionskoeffizienten und der Dichtigkeit keine Gültigkeit für den vorliegenden Fall besitzt.*

Da nun die benutzten Resonatorengitter immer aus *mehreren* Reihen von Resonatoren bestehen, so ist es klar, daß beim Zusammenrücken der einzelnen Resonatoren *beide* Wirkungen, sowohl die des Falles 1 wie die des Falles 2 *gleichzeitig* auftreten. Je nach den Umständen überwiegt die eine oder andere

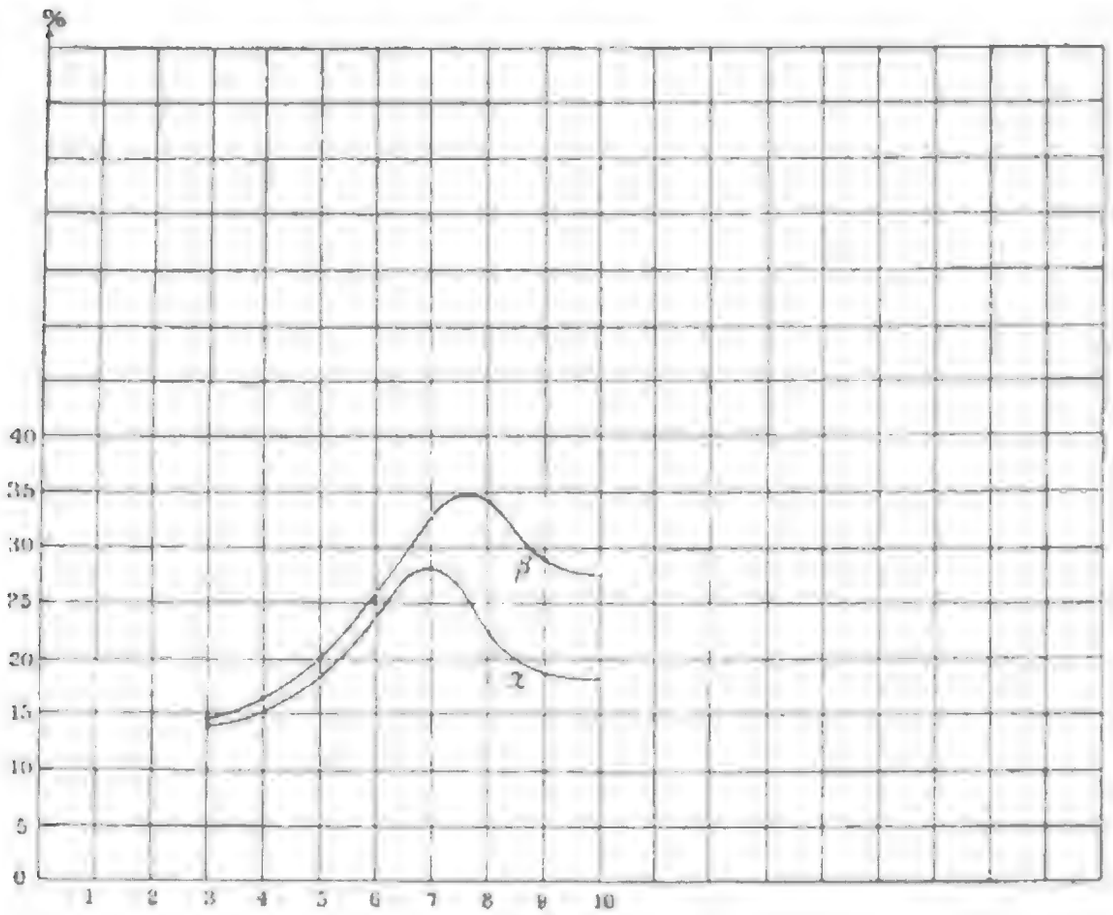


Fig. 2.

von ihnen, oder sie kompensieren sich auch vollständig, wie es oben erwähnt worden ist; die Kurven tragen je nachdem den Charakter der in Fig. 1 oder 2 dargestellten, oder sind bei Kompensation der Wirkungen vollkommen symmetrisch. Da sich dies bei den ca. 40 von mir untersuchten Gittern immer wiederfand, kann ich von der Reproduktion noch weiterer Kurven absehen, da sie nichts Neues zeigen.

Den Planckschen Typus I zu realisieren, bei dem namentlich die Abweichung vom Beerschen Gesetz noch augenfälliger wird, ist mir trotz mannigfacher Variation der Versuchsanord-

Digitized by Google

nung nicht gelungen; doch werden die Versuche noch fortgesetzt.

Es erhebt sich nun die Frage, woher die *Abweichungen* von der Planckschen Theorie kommen, die beobachtet wurden. Der Grund liegt darin, daß diese Theorie ziemlich viele einschränkende Voraussetzungen macht, die bei der gewöhnlichen Anordnung der Resonatorengitter nicht erfüllt sind, zum Teil nicht erfüllt sein können. So z. B. soll nach Planck der mittlere Abstand zweier benachbarter Resonatoren *groß* sein gegen die Lineardimensionen eines Resonators und *gleichzeitig* die Wellenlänge ebenfalls groß gegen den Abstand der Resonatoren. Diese beiden Bedingungen sind bei Resonatorengittern der angewendeten Konstruktion nicht gleichzeitig erfüllbar, da die Lineardimensionen eines Resonators selbst von der Größenordnung der Wellenlänge sind. Die Abweichungen bedeuten also keinesfalls eine Widerlegung der Theorie.

Es ist vielleicht von Interesse hervorzuheben, daß in der Natur selbst solche Abweichungen vorkommen unter ähnlichen Bedingungen, unter denen unsere Resonatoren stehen. So wird bei Flüssigkeiten ebensowenig wie bei den untersuchten Gittern der mittlere Abstand zweier benachbarten Resonatoren *groß* sein gegen die Lineardimensionen derselben. Flüssigkeiten werden daher — so kann man vermuten — ein ähnliches Verhalten zeigen müssen wie die Gitter. So hat z. B. Ångström[1]) gezeigt, daß die Maximalabsorptionen von *flüssigem* Äther, Benzol, Schwefelkohlenstoff gegenüber denen ihrer Dämpfe nach *kleinen* Wellenlängen verschoben sind, während nach Aschkinass[2]) die Banden des Wassers nach rechts verschoben sind. Die Übereinstimmung ist also qualitativ eine vollständige.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinem verehrten bisherigen Chef Hrn. Geh.-Rat O. E. Meyer für seine Liberalität, die mir diese Arbeit ermöglichte, meinen aufrichtigsten Dank zu sagen.

Breslau, Physik. Inst. d. Univ., den 18. November 1904.

1) K. Ångström, Öfversigt af K. Vetensk. Akad. Förhandl. **47**. p. 839. 1890.

2) E. Aschkinass, Wied. Ann. **55**. p. 401. 1895.

(Eingegangen 20. November 1904.)

Digitized by Google

8. *Rationelle Konstruktion von Teslatransformatoren; von P. Drude.*

Für das Maximumpotential V_2 am Ende einer Teslaspule habe ich die Formel angegeben [1]):

$$(1) \qquad V_2 = \tfrac{1}{4}\,\varrho\, F \cdot \sqrt{\frac{C_1}{C_2} \cdot \frac{L_{21}}{L_{12}}}\,.$$

Dabei bedeutet ϱ einen von dem mittleren logarithmischen Dekrement $\frac{1}{2}(\gamma_1 + \gamma_2)$ beider Schwingungskreise und von ihrer gegenseitigen magnetischen Koppelung k^2 abhängigen Faktor, der kleiner als 1 ist und für den ich l. c. Tabellen und p. 550 eine graphische Darstellung gegeben habe. F ist die Anfangspotentialdifferenz der primären Funkenstrecke (Funkenpotential). C_1 ist die Kapazität im primären, C_2 im sekundären Schwingungskreise (Teslaspule). $L_{21} : L_{12}$ ist ein von Koppelung k^2 und Dimensionierung der Teslaspule abhängiger Koeffizient, der etwas größer als 1 ist.

Es soll die Frage beantwortet werden: *Wie soll man die Teslaspule dimensionieren, damit das Potential V_2 an der Teslaspule möglichst groß wird?* Die Beantwortung dieser Frage kann ich erst jetzt geben, nachdem ich gesehen habe [2]), daß das Dämpfungsdekrement γ_1 im Primärkreis unabhängig von der Kapazität C_1 und der Selbstinduktion L_1 des Primärkreises ist, sofern man die besten Bedingungen für die Konstruktion des Kondensators C_1 und der Funkenlänge innehält. Das Dämpfungsdekrement γ_2 der Teslaspule ist, wenn nicht Büschelentladungen an ihr stattfinden, praktisch Null zu setzen, falls die Spule keine (oder höchstens kurze) Antennen trägt, denn dann laufen ihre magnetischen Kraftlinien in denselben Ebenen (Meridianebenen, die die Spulenachse enthalten), wie ihre elektrischen Kraftlinien, und nach dem Poyntingschen Satze entsendet daher die Spule keine Hertzsche Strahlung in den

1) P. Drude, Ann. d. Phys. 13. p. 541. 1904, Formel (112). Die Formel ist hier etwas vereinfacht, weil $(\gamma_1 - \gamma_2 : 2\pi)^2$ in praxi nicht zu vernachlässigen ist gegen k^2.

2) P. Drude, Ann. d. Phys. 15. p. 709. 1904.

Digitized by Google

Außenraum.[1]) Dieses letztere kann erst eintreten, wenn so lange Antennen an die Spule als Verlängerung in ihrer Achsenrichtung angesetzt werden, daß sie merklich Strom (d. h. nicht nur Spannung) aufnehmen, so daß dann auch magnetische Kraftlinien in Ebenen, die senkrecht zur Spulenachse sind, entstehen.

Wenn die Spule Büschelentladungen entsendet, so kann natürlich γ_2 bedeutend werden. Wegen dieses Umstandes erfordert streng genommen die Beantwortung der hier aufgeworfenen Frage für verschiedene Beanspruchungen der Teslaspule auf Büschelbildung etwas verschiedene Lösungen. Es soll aber hiervon zunächst abgesehen werden, d. h. die Frage beantwortet werden, ohne daß die Teslaspule starke Büschel zeigt. Die beste Konstruktion der Spule für starke Büschel ergibt sich dann leicht aus den auch ohne Büschel gewonnenen Resultaten.

Da also $\gamma_1 + \gamma_2$ als konstant anzunehmen ist, so hängt ϱ in Formel (1) nur von der Koppelung k^2 ab. Diese hängt nun, wie aus der Interpretation von k^2 durch magnetische Widerstände der gebildeten Kraftröhren hervorgeht[2]), nur von den Verhältnissen der Spulenhöhe h, Spulendurchmesser $2r$, Primärkreisdurchmesser $2r_1$[3]), und der Dicke $2\varrho_1$ des Primärdrahtes ab. Ebenso hängt auch $L_{21} : L_{12}$ von den Verhältnissen dieser vier Strecken h, r, r_1, ϱ_1 ab.

Die Kapazität C_2 der Teslaspule (ohne Antennen) können wir in der Form schreiben:

$$C_2 = r\,\Phi(h/2r), \tag{2}$$

wobei Φ eine vom Argument h/r abhängende Funktion bedeutet. Etwas hängt C_2 auch von Dicke und Ganghöhe des Spulendrahtes ab, da dieses aber nicht bedeutend sein kann, und eine Präzisionsbeantwortung der aufgeworfenen Frage überhaupt unnötig ist, so soll davon abgesehen werden. Daher nimmt (1) die Gestalt an:

$$V_2 = F\sqrt{C_1/r}\cdot\chi(h/2r,\ r/r_1,\ r_1/\varrho_1). \tag{3}$$

1) Dies ist kürzlich experimentell auch von E. Nesper (Rostocker Dissertation 1904), Ann. d. Phys. **15**. p. 768. 1904 bestätigt worden.

2) Vgl. P. Drude, Ann. d. Phys. **13**. p. 517 u. 521. 1904, Formeln (17) und (33).

3) Der Primärkreis soll aus einem einzigen Kreise bestehen, weil dadurch die größte Primärkapazität C_1 zur Resonanz erforderlich wird, d. h. V_2 am größten wird.

Digitized by Google

Nun ist klar, daß man um so größere Teslapotentiale V_2 erhalten kann, je größer die Primärenergie $\frac{1}{2} F^2 C_1$ ist. Da man aber nur Hochspannungsquellen (z. B. Induktorien) von begrenzter Leistungsfähigkeit hat, mit deren Speisung man aus einer Kapazität C_1, wenn sie zu groß wird, schließlich keinen Schwingungskreis mit gut aktivem Funken mehr bilden kann, so ist für die praktische Formulierung der Frage die Nebenbedingung zu stellen, *daß die Primärkapazität C_1 als gegeben anzusehen ist.* Ich habe nun zunächst die Frage *experimentell* zu beantworten gesucht: *Für welches Verhältnis $h:2r$ der Höhe der Teslaspule zu ihrem Durchmesser hat bei festem F, C_1, r, r_1, ϱ_1 das Teslapotential V_2 ein Maximum*, d. h. für welchen Wert von $h/2r$ hat die Funktion χ in Formel (3) bei gegebenem r/r_1, r_1/ϱ_1 ein Maximum?

Die Beantwortung der Frage ist deshalb experimentell bequem, weil dann die Wirkung des unveränderten Primärkreises (bei dem also auch Funkenlänge und F völlig unverändert bleibt) auf verschiedene in ihr eingesetzte Teslaspulen verglichen werden kann. Die Teslaspulen müssen nur alle denselben Radius r, verschiedene Höhe h, aber dieselbe Eigenwellenlänge λ besitzen; letztere Bedingung ist durch verschiedene Ganghöhe g der Teslaspule leicht zu erfüllen. Ich habe die Spulen zunächst rechnerisch nach den von mir[1]) gegebenen Tabellen berechnet, und dann experimentell (durch Abkneifen des Spulendrahtes) auf (wenigstens annähernd) gleiches λ gebracht.

Ich habe fünf Spulen miteinander verglichen von folgenden Konstanten.

Spule	$2r$	h	$h/2r$	n	g	δ	$\frac{1}{2}\lambda$
A	6,15 cm	2,8 cm	0,46	18	1,65 mm	0,8 mm	710 cm
B	6,15	6,0	0,98	25	2,50	1,0	710
C	6,15	11,6	1,89	33	3,63	1,5	698
D	6,15	15,5	2,52	39	4,08	0,8	705
E	6,15	21,7	3,54	44	5,07	0,8	706

Die Spulen waren auf Ebonitzylindern gewickelt.

1) P. Drude, Ann. d. Phys. 9. p. 322. 1902. Da dort nicht Zahlenwerte genau für die Art der benutzten Spulen enthalten sind, so habe ich nur roh berechnet und die (stets nur kleine) Korrektion experimentell durch Abkneifen schnell vorgenommen.

Digitized by Google

Es wurden drei verschiedene Primärkreise benutzt der Dimensionen:

1.	$2r_1 = 12{,}5$ cm	$2\varrho_1 = 3$ mm
2.	8,3	2
3.	7,2	2

Diese Kreise bestanden aus je zwei Halbkreisen, an deren einem Ende ein Zinkstückchen, an deren anderem Ende ein 1 cm langer Messinglappen senkrecht zum Draht angelötet war, der an die eine Platte des Erregerkondensators angeschraubt wurde. Letzterer bestand aus zwei Aluminiumquadraten von 18 cm Seitenlänge im Petroleumbade, deren gegenseitiger Abstand auf Resonanz mit den Spulen durch Mikrometerschraube[1]) eingestellt wurde. Dicht am Ende der Zinkstückchen führten zwei Drähte zu den Sekundärpolen eines kleinen Induktoriums, das mit Deprezunterbrecher oder Quecksilber-Turbinenunterbrecher zur Speisung der zwischen den Zinkstückchen gebildeten Funkenstrecke betrieben wurde. Letztere war so klein (etwa $^1/_2$ mm), wie es ungefähr minimaler Dämpfung im Erregerkreis entsprach.

Zunächst wurde der Erregerkreis auf eine der Spulen *A* bis *E* abgestimmt, was dadurch erkannt wurde, daß eine in der Umgebung des Spulenendes aufgestellte Warburgsche[2]) Vakuumröhre maximal leuchtete, während die magnetische Koppelung zwischen Erreger und Spule nur sehr schwach war. Sodann wurde die Spule völlig symmetrisch in die Mitte des Erregerkreises gestellt[3]), d. h. es wurde ein kleiner Teslatransformator gebildet. Zur Beurteilung des Maximumpotentiales V_2 am Ende der Spule wurde denselben entweder ein an Siegellack gestützter, d. h. isolierter Kupferdraht von 2 cm Länge

1) Derartige Kondensatoren liefert der Mechaniker W. Schmidt in Gießen.

2) So will ich die Röhren nennen, welche elektrolytisch eingeführtes Natrium und nur eine Elektrode enthalten. Sie sind vom Glasbläser Kramer in Freiburg i. B. zu beziehen.

3) Der Erregerkreis lag unter 45° gegen den Horizont, weil dadurch die Spulenenden am meisten von Glas oder Metall entfernt lagen. Daher war die Spule isoliert an einem Holzstab befestigt, der in ein Stativ geklemmt wurde, um die Spule schief halten zu können. Das Stativ war auch weit fort von der Spule.

Digitized by Google

und 1 mm Dicke genähert und derjenige Abstand A zwischen Draht und Drahtende[1]) der Teslaspule gemessen, für den gerade noch Funken zwischen Teslaspule und Draht bestanden, oder es wurde dem Ende der Teslaspule eine elektrodenlose Röhre oder kleine (2 cm große) Kugeln mit verdünnter Luft genähert, und derjenige Abstand a zwischen Drahtende der Teslaspule und Glaswand der Röhre gemessen[2]), für den gerade noch die Röhre von Kathodenstrahlen durchsetzt wurde, kenntlich an grüner Fluoreszenz an der Glaswand. Es war a besser zu messen als A, obwohl eine Präzision der Messung natürlich nicht erreicht wurde. Dies war aber für den vorliegenden Zweck auch nicht nötig, die durch a erhaltene relative Intensität der Wirkung der verschiedenen Teslaspulen war der Reihenfolge nach bequem und einigermaßen sicher festzustellen. Dabei war es nicht nötig, den Erregerkreis auf die einzelnen Spulen immer erst besonders abzustimmen, da ihre Eigenperioden genügend nahe zusammenfielen. Eine absolute Messung des Maximumpotentiales V_2 hätte man aus der magnetischen Ablenkung der Kathodenstrahlen erhalten können, welche das Ende der Teslaspule in eine Braunröhre hineinsendet.[3]) Da es aber hier auf rohe Messungen ankommt, um für die praktische Konstruktion der Teslatransformatoren annähernd orientiert zu sein und um beurteilen zu können, ob überhaupt die Wirksamkeit stark vom Verhältnis $h/2r$ abhängt, so habe ich mich mit dieser rohen relativen Vergleichung der Maximumpotentiale durch Messung der Abstände a oder A begnügt.

Außerdem wurde auch die magnetische Koppelung k^2 zwischen Erregerkreis und Spule gemessen, während sie symmetrisch in der Mitte des Erregers stand. Zu dem Zwecke wurde eine Doppeldrahtleitung DD (Fig. 1) mit angehängtem Kondensator C und mit der Hand verschieblicher Brücken B

1) An demselben war die Isolierung abgekratzt.

2) Dabei lag die Längsrichtung der Röhre parallel zur Spulenachse, d. h. senkrecht gegen die elektrischen Kraftlinien.

3) Diese Methode geht ziemlich gut bei großen Teslaspulen und schwacher Koppelung, wie ich mich durch messende Versuche überzeugt habe. Bei kleinen Teslaspulen und starker Koppelung ist der Kathodenstrahlfleck leichter gestört. Ich werde die Methode später anwenden und dann das Genauere beschreiben lassen.

Digitized by Google

in der Nähe des Systems: Erregerkreis K und Spule S so aufgestellt, daß sie von magnetischen Kraftlinien dieses Systems geschnitten wurde, eine Warburgsche Röhre an den Kondensator C angelegt und die Brücke B auf maximale Leuchtwirkung eingestellt.[1])

Aus der Lage des Bügels B ergibt sich (am bequemsten aus graphischer Darstellung zu entnehmen) die betreffende

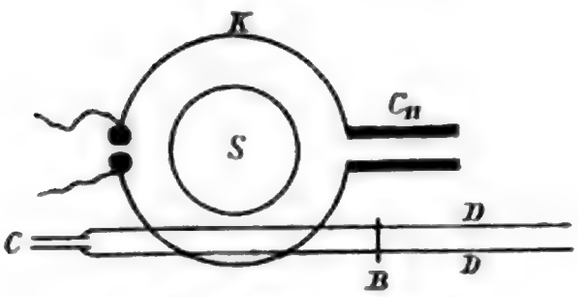


Fig. 1. Messung von λ'.

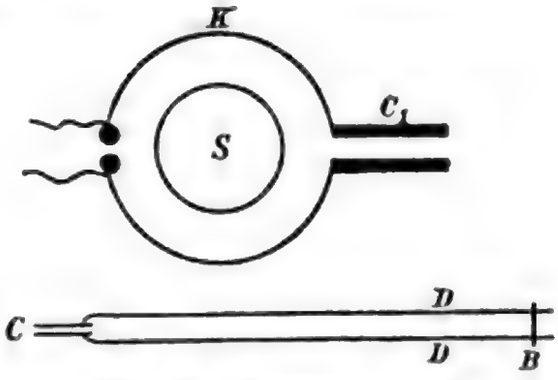


Fig. 2. Messung von λ.

Wellenlänge. Nimmt man die Spule S aus dem Erregerkreis K heraus, so erhält man die Eigenwellenlänge λ_1 des Erregers. Stellt man die Spule S in K hinein, so ergeben sich zwei Wellenlängen λ und λ', aus denen die magnetische Koppelung k^2 zwischen Erreger K und Spule S zu berechnen ist nach der Formel:

$$k = \frac{\lambda^2 - \lambda'^2}{\lambda^2 + \lambda'^2}. \tag{4}$$

Dabei ist es nicht erforderlich, daß exakte Übereinstimmung zwischen der Wellenlänge λ_1 des Erregers und der Eigenwellenlänge λ_2 der Spule besteht. Denn wenn man die Quadrate der logarithmischen Dekremente gegen $4\pi^2$ vernachlässigen kann, was hier stets der Fall ist, so folgt:[2])

$$\begin{cases} \lambda^2 + \lambda'^2 = \lambda_1^2 + \lambda_2^2, \\ \lambda^2 - \lambda'^2 = \sqrt{(\lambda_1^2 - \lambda_2^2)^2 + 4k^2\lambda_1^2\lambda_2^2}. \end{cases} \tag{5}$$

Setzt man also

$$\lambda_1^2 = \lambda_2^2(1 + \zeta),$$

1) Diese Methode zur Wellenlängenmessung habe ich früher in den Ann. d. Phys. **9.** p. 614. 1902 beschrieben.

2) Wegen der Ableitung dieser Formeln vgl. die historischen Notizen in meiner Arbeit Ann. d. Phys. **13.** p. 512. 1904. — Auf p. 534 dieser Arbeit sind in (91) und (92) die hier benutzten Formeln (5) enthalten.

Digitized by Google

wobei ζ klein gegen 1 ist, so folgt, bei Vernachlässigung von ζ^2:

$$\lambda^2 + \lambda'^2 = 2\lambda_2^2(1 + {}^1/_2\zeta), \quad \lambda^2 - \lambda'^2 = 2k\lambda_2^2(1 + {}^1/_2\zeta),$$

d. h. es ergibt sich Formel (2) zur Berechnung von k unabhängig vom Werte ζ. Zur exakten Berechnung von λ_2 ergibt sich die Formel:

$$\lambda_2 = \frac{\lambda^2 + \lambda'^2}{2\lambda_1}. \tag{6}$$

Nun ist im allgemeinen die längere Welle λ leichter zu beobachten mit der Meßleitung DD als die kürzere λ'. Dies liegt nicht sowohl an der größeren Dämpfung von λ', als auch besonders daran[1]), daß bei λ' die Stromrichtungen in Erreger K und Teslaspule S einander entgegenlaufen, bei λ dagegen verlaufen die Ströme gleichsinnig. Daher kann man zur Messung von λ die Drahtleitung DD in größere Distanz vom Erreger K bringen, wie Fig. 2 zeigt, dagegen muß zur Messung von λ' die Drahtleitung DD entweder zwischen K und Spule S gebracht werden (wie Fig. 1 zeigt), oder sie muß wenigstens der Spule S oder dem Kreis K stark genähert werden.[2]) So konnte ich in jedem Falle, auch wenn der Zwischenraum zwischen Erreger und Spule nur wenige Millimeter betrug, auch die kürzere Welle λ' mit Hilfe der Resonanzmeßleitung DD bequem und genau messen.

Erster Primärkreis.

$2r_1 = 12{,}5$ cm, $2\varrho_1 = 3$ mm.

$r_1 : r = 2{,}04$, $r_1 : \varrho_1 = 41{,}6$.

Spule	$h/2r$	k	a	A
A	0,46	0,209	7,4 mm	10,0 mm
B	0,98	0,242	8,6 „	12,0 „
C	1,89	0,252	9,3 „	12,7 „
D	2,52	0,239	10,0 „	—
E	3,54	0,218	8,8 „	—

1) P. Drude, Ann. d. Phys. **13.** p. 537. Anm. 1. 1904.

2) Eine Kapazitätsvergrößerung der Spule S ist dadurch nicht zu befürchten, da DD an die stromführenden Mittelwindungen von S anzunähern ist, nicht an die spannungstragenden Endwindungen.

Digitized by Google

Zweiter Primärkreis.

$2r_1 = 8{,}3$ cm, $2\varrho_1 = 2$ mm.

$r_1 : r = 1{,}35$, $r_1 : \varrho_1 = 41{,}5$.

Spule	$h/2r$	k	a	A
A	0,46	0,435	14,7 mm	8,5 mm
B	0,98	**0,445**	16,4 „	9,5 „
C	**1,89**	0,392	**17,3** „	10,0 „
D	2,52	0,364	16,3 „	—
E	3,54	0,323	13,0 „	—

Dritter Primärkreis.

$2r_1 = 7{,}2$ cm, $2\varrho_1 = 2$ mm.

$r_1 : r = 1{,}17$, $r_1 : \varrho_1 = 36{,}0$.

Spule	$h/2r$	k	a
A	0,46	—	—
B	0,98	0,516	14,7 mm
C	1,89	0,434	20,0 „
D	**2,52**	0,395	**22,5** „
E	3,54	0,333	15,5 „

Die Zahlen *A* und *a* sind Mittelwerte aus mehreren, auch (bei *a*) mit verschiedenen Vakuumröhren angestellten Beobachtungen, zeitlich symmetrisch geordnet, d. h. mit Spule *A* beginnend, fortschreitend bis zur Spule *E* und dann wieder zurückgehend bis zur Spule *A*. Trotzdem sind Unregelmäßigkeiten in den *a* und *A* enthalten, wie daraus zu erkennen ist, daß beim ersten und dritten Primärkreis die Spule der besten Wirksamkeit (fettgedruckt) die Spule *D* ist, während dies beim zweiten Primärkreis Spule *C* ist. Es ist theoretisch zu erwarten, daß bei stärkerer Koppelung, d. h. bei kleineren Werten $r_1 : r$, das beste $h/2r$ kleiner sein wird als bei größeren Werten $r_1 : r$, es hätte dann aber beim dritten Primärkreis Spule *D* kein größeres *a* zeigen dürfen als Spule *C*. Es ist auch möglich, daß die Dämpfung beim dritten Primärkreis kleiner war als beim zweiten. Dadurch wird auch das beste $h/2r$ größer. Um die Beobachtungsfehler in *a* auszugleichen, sind in Fig. 3 die beobachteten *a* bei wechselnden

Digitized by Google

It is a practical consequence of (1) that in the interpolation formula quoted in the introduction, the differences have the same sign as the corresponding terms of the series, and that the series is convergent.

FIGURE 1. Graphs of $\frac{\sin \pi x}{\pi x}$ and $\frac{\sin \pi x}{\pi x} + \frac{\sin \pi(x-1)}{\pi(x-1)}$.

Figure 1 shows the graphs of $\frac{\sin \pi x}{\pi x}$ and $\frac{\sin \pi x}{\pi x} + \frac{\sin \pi(x-1)}{\pi(x-1)}$. The latter function is the sum of the first two terms of the series (2) for $x = 1$. The graphs are drawn for $0 \leq x \leq 3$.

röhre nur von dem einen Teslapol herrührt, besonders bei der kleinen kugeligen Vakuumröhre, deren längste Dimension (mit Auspumpansatz) überhaupt nur 3 cm betrug. Daher ist das Potential V_2 an der Teslaspule annähernd proportional [1]) mit a^2 zu setzen.

Aus der graphischen Darstellung der Fig. 3 ergibt sich folgender Verlauf für $V_2 : V_m = (a : a_m)^2$, wobei der Index m die die Maximalwerte bezeichnen soll:

$h/2r$	$r_1 : r = 2$		$r_1 : r = 1{,}25$	
	a	$V_2 : V_m$	a	$V_2 : V_m$
0,5	7,5	0,56	14,1	0,56
1,0	8,6	0,74	16,1	0,73
1,5	9,4	0,88	17,8	0,89
2,0	9,8	0,96	18,9	1,00
2,5	10,0	1,00	18,3	0,94
3,0	9,7	0,94	16,6	0,77
3,5	8,8	0,775	14,4	0,58

Aus den Beobachtungen geht ferner mit Sicherheit hervor, *daß die Spule der besten Wirksamkeit größeres $h/2r$ besitzt, als der stärksten Koppelung k mit dem Primärkreis entspricht.* Da nun bei stärkerer Dämpfung, z. B. intensiver Teslabüschelbildung, der Faktor ϱ in Formel (1) vielmehr von der Koppelung k abhängt [2]) (mit k wächst), als bei schwacher Dämpfung, *so würde bei starker Büschelbildung der Teslaspule das beste $h/2r$ bei etwas niedrigeren Werten liegen, als bei den hier angestellten Versuchen mit schwacher Büschelbildung.*

Fig. 4 enthält eine graphische Darstellung *der Koppelung k* bei wechselndem $r_1 : r$ und $h/2r$ (der Einfluß von r_1/ϱ_1 soll unten besprochen werden). Beobachtungsfehler sind hier nicht zu bemerken. In der Tat kann man die Koppelung k nach der beschriebenen Methode leicht auf 1 Proz. Genauigkeit ermitteln, zumal es auf exakte Zentrierung der Teslaspule gegen

1) Das Ende des Spulendrahtes stand auf 1 cm Länge senkrecht von der Spule ab. Daher wird die Vakuumröhre vom letzten Ende dieses Drahtes viel mehr beeinflußt, als von anderen Teilen der Endwindungen.

2) Vgl. die von mir in Ann. d. Phys. 13. p. 550. 1904 gegebene graphische Darstellung.

Digitized by Google

den Primärkreis gar nicht ankommt (da die Koppelung in dieser Lage ein Maximum ist).

Oben p. 117 ist der Satz aufgestellt, daß die Koppelung k nur von den Verhältnissen der Strecken h, r, r_1, ϱ_1 abhängt, dagegen von Wickelungszahl n der Spule unabhängig ist. Experimentell zeigt sich die Richtigkeit dieser Behauptung an

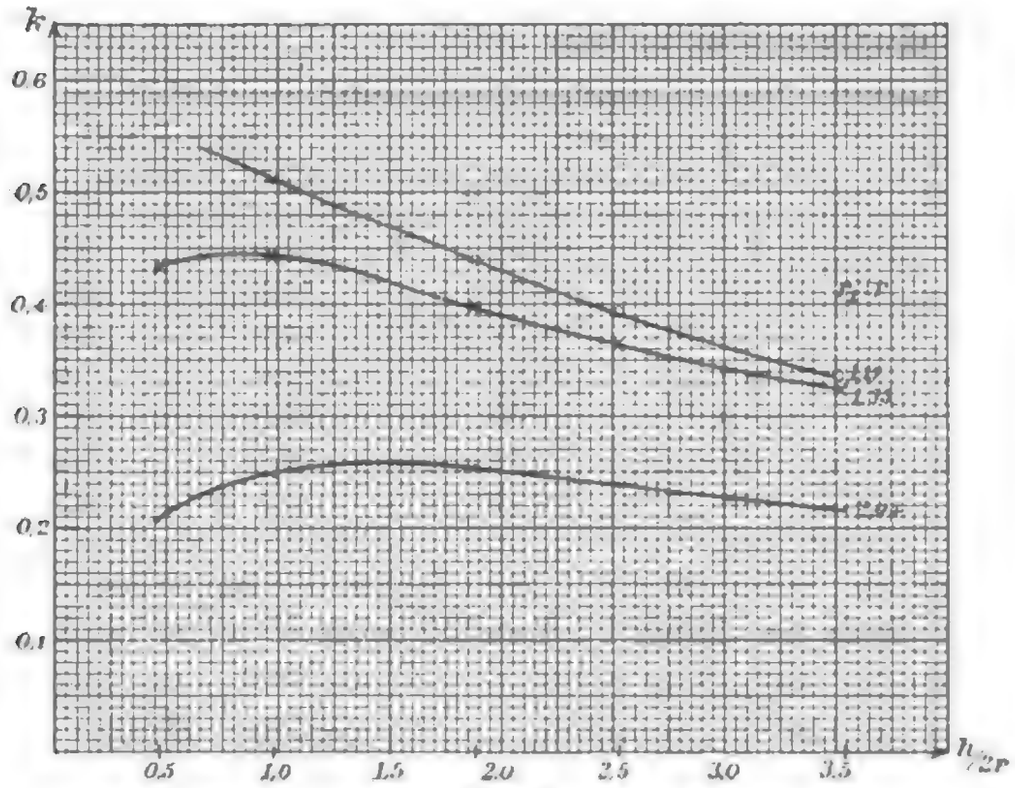


Fig. 4.

den Spulen A, A_1 und A_2, welche alle den gleichen Durchmesser $2r = 6{,}15$ cm, Höhe $h = 2{,}8$ cm besaßen, jedoch die Wickelungszahlen $n = 18$, bez. $n = 15$ und $n = 12$. Die Koppelung k mit dem zweiten Primärkreis ergab sich bei Spule A zu $k = 0{,}435$; bei Spule A_1 zu $k = 0{,}44$; bei Spule A_2 zu $k = 0{,}45$. Ferner ergaben zwei Spulen B_1 und B_2 folgende Resultate mit dem zweiten Primärkreis ($2r = 8{,}3$ cm):

Spule	$2r$	h	$h/2r$	n	k	$r_1 : r$
B_1	5,2 cm	6,0 cm	1,15	30	0,40	1,60
B_2	6,4 „	10,4 „	1,62	30	0,436	1,30

Diese Resultate für k stimmen sehr gut mit dem in Fig. 4 gegebenen. Denn für $h/2r = 1{,}15$ ergibt sich nach Fig. 4

Digitized by Google

für $r_1 : r = 1{,}35$ der Wert $k = 0{,}44$, für Spule B_1 muß daher k etwas kleiner sein, da für sie $r_1 : r = 1{,}60$ ist. Ferner ist nach Fig. 4 für $h/2r = 1{,}62$ bei $r_1 : r = 1{,}35$ der Wert $k = 0{,}41$, daher muß k für Spule B ein wenig größer sein, da für sie $r_1 : r = 1{,}30$ ist.

Ferner ergaben zwei Spulen von $2r = 6{,}15$ cm Durchmesser und 7,4 cm Höhe (d. h. $h/2r = 1{,}2$) mit $n = 30$ bez. $n = 24$ Windungen gleiche Koppelung k mit einem Energiekreis von 10 cm Durchmesser.

Die Abhängigkeit der Koppelung k vom Verhältnis $r_1 : \varrho_1$ ist gering. Sie ist dadurch (wenigstens annähernd) zu taxieren, daß in

$$k^2 = \frac{L_{12}\, L_{21}}{L_1\, L_2}$$

die Selbstinduktion L_1 des Primärkreises den Wert hat

$$L_1 = 4\pi r_1 (\ln 8 r_1/\varrho_1 - 2),$$

während L_{12}, L_{21}, L_2 von r_1/ϱ_1 kaum, bez. gar nicht abhängen. Mit abnehmenden r_1/ϱ_1 muß also k größer werden. Wenn aber z. B. $r_1 : \varrho_1$ vom Werte 40 auf den Wert 20 abnimmt, so würde dadurch L_1 im Verhältnis 3,77 : 3,07 kleiner werden, d. h. k im Verhältnis 1,11 : 1, d. h. um 11 Proz. wachsen. Immerhin wird man natürlich, wenn man möglichst starke Koppelungen erzielen will, möglichst großes r und großes ϱ_1 wählen. So wurde z. B. mit einem Erreger, der aus zwei 1 mm dicken, 1 cm breiten halbkreisförmig gebogenen Kupferstreifen mit dem Durchmesser $2r_1 = 5{,}9$ cm gebildet wurde, und mit einer Spule von $2r = 4{,}1$ cm Durchmesser und $h = 7{,}45$ cm Höhe ($h/2r = 1{,}82$), $n = 30$, der Wert $k = 0{,}51$ beobachtet. Mit einem aus $^1/_2$ mm dicken, 1 cm breiten Kupferstreifen bestehenden Erreger vom Durchmesser $2r_1 = 7{,}3$ cm ergab eine Spule von $2r = 6{,}15$ cm, $h = 7{,}4$ cm ($h/2r = 1{,}20$), $n = 24$ den Wert $k = 0{,}55$, eine Spule von $2r = 6{,}15$ cm, $h = 2{,}85$ cm ($h/2r = 0{,}46$), $n = 12$ den Wert $k = 0{,}74$. So starke Koppelungen sind also realisierbar. Allerdings bildeten sich im letzteren Falle Büschel zwischen Primärkreis und Spule, durch Einbettung in Petroleum würden sich dieselben aber vermeiden lassen.

Digitized by Google

Die Wellenlänge λ_1 des Erregers ist

$$\lambda_1 = 2\pi\sqrt{L_1 C_1},$$

die der Spule ist

$$\lambda_2 = 2f \cdot 2\pi r n,$$

wobei f ein von $h/2r$, g/δ und der Natur des Spulenkernes abhängiger Faktor ist, für den ich früher[1]) Tabellen gegeben habe.

Für $\lambda_1 = \lambda_2$ (Resonanz), $L_1 = 4\pi r_1 (\ln 8 r_1/\varrho_1 - 2)$, $n = h : g$[2]) ergibt sich daher

$$\pi r_1 (\ln 8 r_1/\varrho_1 - 2) \cdot C_1 = f^2 r^2 n^2 = \frac{f^2 r^2 h^2}{g^2}. \tag{7}$$

Setzt man daher

$$h/r = p, \quad r_1/r = q,$$

so folgt

$$r^3 = \pi q \frac{g^2}{f^2 p^2} C_1 (\ln 8 r_1/\varrho_1 - 2). \tag{8}$$

Aus dieser Gleichung ist also der Spulenradius und Spulenhöhe bei gegebenem C_1, g, p, q zu berechnen.

Setzt man

$$r^3 = a \cdot \frac{r_1}{r} g^2 C_1 (\ln 8 r_1/\varrho_1 - 2), \tag{8'}$$

so würde, wenn die Spule auf einen dünnen Ebonithohlzylinder (oder Pappzylinder) gewickelt wird und für die Spule das Verhältnis Ganghöhe g zur Drahtdicke δ den Wert $g/\delta = 2{,}4$ hat, der Koeffizient a für verschiedene h/r folgende Werte besitzen:

$p = h/r$	3,0	3,5	4,0	4,5	5,0	5,5	6,0
f	1,11	1,05	0,99	0,93	0,88	0,85	0,82
a	0,283	0,231	0,200	0,179	0,162	0,144	0,129

Setzt man den Wert r^3 nach (8) in Formel (3) ein, so entsteht:

$$V_2 = F \cdot \sqrt[3]{\frac{f p C_1}{g}} \cdot \frac{\chi(h/r,\ r/r_1,\ r_1/\varrho_1)}{\sqrt[6]{\pi q (\ln 8 r_1/\varrho_1 - 2)}}. \tag{9}$$

1) P. Drude, Ann. d. Phys. 9. p. 322. 1902.

2) Früher habe ich h durch die Gleichung $h = (n-1)g$ definiert; bei großem n ist aber diese Definition praktisch dieselbe wie $h = ng$.

Digitized by Google

Wenn also C_1, r_1/r, r_1/ϱ_1 und g gegeben sind, so wird V_2 bei demjenigen $p = h/r$ ein Maximum besitzen, für welches

$$\sqrt[3]{f p} \cdot \chi(h/r, r/r_1, r_1/\varrho_1) = \psi(h/r, r/r_1, r_1/\varrho_1)$$

ein Maximum hat. Für die relative Abhängigkeit der Funktion χ von h/r können wir nun annähernd die Tabelle auf p. 125 für $V_2 : V_m$ benutzen. Wir erhalten daher, wenn man annimmt, daß die Spule auf eine dünne Ebonitröhre gewickelt ist und daß $g/\delta = 2{,}4$ ist[1]), unter Benutzung der von mir früher (l. c.) gegebenen Werte von f folgende Resultate für ψ:

$\frac{1}{2}p = h/2r$	f	$\sqrt[3]{fp}$	$r_1 : r = 2$		$r_1 : r = 1{,}25$	
			χ	ψ	χ	ψ
0,5	1,69	1,19	0,56	0,665	0,56	0,665
1,0	1,285	1,37	0,74	1,015	0,73	1,00
1,5	1,11	1,49	0,88	1,31	0,89	1,32
2,0	0,985	1,58	0,96	1,52	**1,00**	**1,58**
2,5	0,88	1,64	**1,00**	**1,64**	0,94	1,54
3,0	0,82	1,70	0,94	1,59	0,77	1,31
3,5	0,78	1,76	0,775	1,36	0,58	1,02

Fig. 5 enthält eine graphische Darstellung des Verlaufes von ψ für wechselnde $h/2r$. Hieraus ergibt sich, daß das

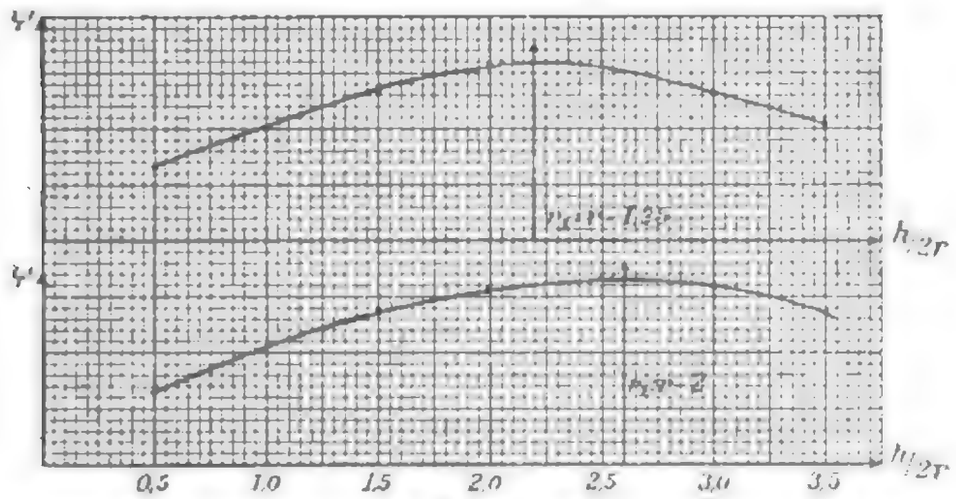


Fig. 5.

Maximum von ψ nur unbedeutend von den Werten $h/2r = 2{,}5$ bez. $h/2r = 2{,}0$, für die die Funktion χ ein Maximum hat

1) Die Resultate für das beste p hängen von dieser spezielleren Annahme kaum ab.

Digitized by Google

(dargestellt in Fig. 3), nach größeren Werten $h/2r$ zu verschoben ist.

Das beste Verhältnis $h/2r$ für einen Teslatransformator, für den $r_1 : r = 2$ gewählt wird, liegt also bei $h/2r = 2{,}6$; wird $r_1 : r = 1{,}25$ gewählt, so ist das beste $h/2r$ etwa gleich 2,2.

Da für diese Werte $h/2r$ die Werte fp 4,50 bez. 4,13 sind, *so ergibt sich* aus (8) *der Radius und die Höhe der Teslaspule aus gegebener Primärkapazität C_1 und Ganghöhe g der Spule* (Drahtdicke vermehrt um Drahtisolation):

$$(10)\quad \left\{\begin{array}{l} r^3 = 0{,}155\,\frac{r_1}{r}\,g^2\,C_1\,(\ln 8\,r_1/\varrho_1 - 2), \\ h = 5{,}2\,r, \end{array}\right\} \text{ für } r_1/r = 2$$

$$(10')\quad \left\{\begin{array}{l} r^3 = 0{,}184\,\frac{r_1}{r}\,g^2\,C_1\,(\ln 8\,r_1/\varrho_1 - 2), \\ h = 4{,}4\,r. \end{array}\right\} \text{ für } r_1/r = 1{,}25.$$

Nach diesen Formeln kann man also eine Teslaspule rationell dimensionieren. Die Formeln beziehen sich auf $g/\delta = 2{,}5$ und auf eine dünne Ebonitröhre als Spulenkern. Da es aber auf exakte Resonanz bei der starken Koppelung nicht ankommt, so wird man die Formeln in jedem Falle gebrauchen können; man wird dann praktisch probieren, ob man bei kleiner Variierung von C_1 oder n bessere Resultate erhält.[1])

Formel (9) lehrt, *daß das Potential V_2 an der Teslaspule proportional zur dritten Wurzel von $C_1 : g$ wächst.* Es kommt also zur Konstruktion wirksamer Teslatransformatoren auf große Erregerkapazität C_1 *und möglichst kleine Ganghöhe g der Spule an.* Die untere Grenze von g ist durch die Isolationsfähigkeit der Drahtisolierung begrenzt.

Um eine numerische Taxierung des Maximumpotentials V_2 an der Spule aus der Formel (1) zu gewinnen, muß man wenigstens annähernd die Kapazität C_2 der Spule, d. h. die Funktion Φ der Formel (2) kennen.

Zu diesem Zwecke kann man nun die Vergrößerung der Eigenwellenlänge einer Spule durch zwei angehängte Antennen

1) Um Resonanz zu prüfen, stelle man die Teslaspule zunächst in schwache magnetische Koppelung zum Primärkreis. Man kann dann leicht einige Windungen n zufügen oder fortnehmen, um auf Resonanz zu prüfen.

Digitized by Google

heranziehen. Nennt man nämlich die Kapazität derselben C, und setzt man voraus, daß die Antennen so kurz sind, daß sie nur wenig die Eigenwellenlänge λ_2 der Spule vergrößern auf λ_2', so ist

$$\frac{\lambda_2'}{\lambda_2} = \sqrt{1 + \frac{C}{C_2}} = 1 + \tfrac{1}{2}\frac{C}{C_2}.$$

Dabei ist die Annahme gemacht, daß die Selbstinduktion L_2 der Spule durch die angehängten Antennen nicht verändert sein soll und daß die Kapazität des Systems $C_2 + C$ ist, wobei C_2 die Kapazität der Spule ohne Antennen bedeutet. Beide Annahmen sind nicht streng richtig, denn durch die angehängte Kapazität C der Antennen werden etwas mehr Windungen der Spule stromführend, d. h. L_2 wird vergrößert, aber C_2 wird verkleinert, da am Spulenkörper dementsprechend etwas weniger elektrische Kraftlinien ansetzen. Wir wollen von beiden Korrektionen absehen, da sie bei großen Windungszahlen n unbedeutend werden und hier nur eine rohe Taxierung gegeben werden soll.

Nun ist für die Kapazität C zweier Antennen, deren jede die Länge l, den Radius ϱ hat, zu setzen

$$C = \frac{l}{2 \ln l/\varrho},$$

ferner ist[1]) bei kurzen Antennen:

$$\frac{\lambda_2'}{\lambda_2} = 1 + \frac{4\,l}{\beta\,\lambda_2},$$

wobei

$$\beta = \log l/\varrho \cdot \frac{f}{n}\sqrt{h/2r}\,.\,\varphi,$$

und φ ein von $h/2r$ abhängiger Koeffizient ist, für den ich l. c. p. 978 eine Tabelle gegeben habe. Daher wird, da $\lambda_2 = 2f\,.\,2\pi r n$ ist:

$$\tfrac{1}{2}\frac{C}{C_2} = \frac{4\,l}{f^2\varphi\sqrt{h/2r}\log l/r\,.\,4\pi r}, \text{ d. h.}$$

$$(11) \qquad C_2 = \frac{\pi}{4} r f^2 \varphi \sqrt{h/2r}\,\frac{\log l/\varrho}{\ln l/\varrho} = 0{,}342\, r f^2 \varphi \sqrt{h/2r}.$$

1) P. Drude, Ann. d. Phys. **11**. p. 963. 1903.

Digitized by Google

Nach dieser Formel[1]) und den von mir früher (l. c) ermittelten Werten von f und φ würden für Spulen auf Ebonithohlzylindern die Kapazitäten $C_2 : r$ in folgender Weise mit $h/2r$ variieren:

$h/2r$	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	3,5	4,0
$0{,}342 f^2 \varphi \sqrt{h/2r}$	1,18	1,13	1,08	1,06	1,01	1,03	1,07	1,09

d. h. für $h/2r = 2{,}75$ würde C_2/r ein Minimum, daher V_2 nach Formel (1) ein Maximum sein, wenn man vom Faktor $L_{21} : L_{12}$ absehen würde. Sieht man von diesem Faktor, der größer als 1 ist, ab, so ergäbe sich also als untere Grenze des Maximumpotentials V_2 nach Formel (1), (7) und (11):

$$(12) \qquad V_2 > \tfrac{1}{4} \varrho F n \sqrt{\frac{r}{\pi r_1 (\ln 8 r_1/\varrho_1 - 2) \cdot 0{,}342 \varphi \sqrt{h/2r}}}.$$

Für $r_1/\varrho_1 = 40$, $r_1 : r = 2$, $h/2r = 2{,}5$ ist $\varphi = 2{,}43$; daher:

$$V_2 > \frac{\varrho F n}{22{,}4},$$

für $r_1/\varrho_1 = 40$, $r_1 : r = 1{,}25$, $h/2r = 2{,}0$ ist $\varphi = 2{,}25$; daher:

$$V_2 > \frac{\varrho F n}{16{,}1}.$$

ϱ hängt von der Summe $\gamma_1 + \gamma_2$ der Dekremente und der Koppelung k ab. Für $k = 0{,}24$ (entsprechend $r_1 : r = 2$, $h/2r = 2{,}5$) und $\gamma_1 + \gamma_2 = 0{,}3$ ist[2]) $\varrho = 0{,}75$, für $k = 0{,}4$ entsprechend $r_1 : r = 1{,}25$, $h/2r = 2{,}0$) und $\gamma_1 + \gamma_2 = 0{,}3$ ist[2]) $\varrho = 0{,}81$. Daher würde sein:

$$(12') \begin{cases} \text{für } \gamma_1 + \gamma_2 = 0{,}3, \; r_1 : r = 2 \;\;\;, \; h/2r = 2{,}5 : V_2 > 0{,}033 . Fn, \\ \text{„ } \gamma_1 + \gamma_2 = 0{,}3, \; r_1 : r = 1{,}25, \; h/2r = 2{,}0 : V_2 > 0{,}050 . Fn. \end{cases}$$

Eine wesentliche Steigerung V_2 gegenüber F würde also bei mehreren hundert Windungen n jedenfalls zu erzielen sein, zumal da V_2 noch mit dem Faktor $\sqrt{L_{21} : L_{12}}$ zu multiplizieren ist, der um so größer als 1 ist, je enger die Koppelung

1) In roher Annäherung stimmt sie auch mit Versuchen, bei denen ich die Vergrößerung der Eigenwellenlänge einer Spule durch zwei angehängte Kugeln gemessen habe.

2) Vgl. P. Drude, Ann. d. Phys. 13. p. 550. Fig. 2. 1904.

Digitized by Google

ist. Ich glaube aber nach den hier gemachten rohen Taxierungen, daß die Potentiale an den Teslapolen nicht so hoch sind, wie man aus den Büschelbildungen und Funkenschlagweiten wohl geneigt ist anzunehmen, daß die letzteren vielmehr auch wesentlich durch die schnelle Periode der Ladungen und ihre Häufigkeit mit unterstützt sind.

Zusammenfassung.

1. Formel (8) p. 128 enthält die Berechnung der Dimensionen einer Teslaspule aus gegebener Primärkapazität C_1 und Spulenganghöhe g (Drahtdicke vermehrt um Isolation) bei beliebigem $h/2r$.

2. Für $r_1 : r = 2$ ist das beste Verhältnis $h/2r$ einer Teslaspule $h/2r = 2{,}6$; für $r_1 : r = 1{,}25$ wähle man $h/2r = 2{,}2$. Formeln (10), (10′) enthalten die Dimensionsberechnung der Teslaspule für diese beiden Fälle. Bei starker Beanspruchung der Spule auf Büschelbildung wähle man $h/2r$ etwas kleiner und $r_1 : r$ klein (etwa 1,25).

3. Das Maximumpotential am Teslapol ist proportional zur dritten Wurzel aus $C_1 : g$. Möglichst kleine Ganghöhe g der Spule ist also günstig (bis daß die mangelnde Isolation eine weitere Verkleinerung von g verbietet).

4. Formel (11) enthält eine rohe Taxierung der Kapazität von Spulen.

5. Formeln (12), (12′) enthalten eine rohe Taxierung des Maximumpotentials am Teslapol. Dasselbe ist mit der Windungszahl n der Spule proportional und wird erst bei vielen hundert Windungen wesentlich gesteigert gegenüber dem primären Funkenpotential.

(Eingegangen 30. November 1904.)

9. *Eine allgemein verwendbare Differentialmethode zur Messung kleiner Widerstände; von H. Hausrath.*

Zur Abgleichung und Messung kleiner Normalwiderstände bis herab auf 0,0001 Ohm wird von der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt bekanntlich die Thomsonsche Brückenanordnung verwendet. Die hierbei eingehaltenen Versuchsbedingungen berechtigen zur Vernachlässigung der durch die Übergangs- und Verbindungswiderstände gegebenen Fehlerquelle, welche bei dieser Methode gegenüber der einfachen Brückenmethode zwar wesentlich reduziert, prinzipiell aber nicht beseitigt ist.

Anders liegen die Verhältnisse, wenn ein kleiner Widerstand von beliebiger Form gemessen werden soll. Zur Ausführung solcher Messungen sind in der Technik Anordnungen eingeführt, bei denen die Abgleichung an einem Meßdraht mit Schleifkontakt geschieht. Gelegentlich der Untersuchung eines zur Prüfung eingesandten Leitungsdrahtes machte ich die Erfahrung, daß sich selbst mit der bekannten Doppelmeßbrücke von Siemens & Halske, welche wohl eine der vollkommensten Formen darstellt, nur dann zuverlässige Resultate erhalten ließen, wenn auf die Reinhaltung des Drahtes und des Rollkontaktes größte Sorgfalt verwendet wurde. Die Erwägung, daß noch öfters bei Messungen an Maschinen infolge ungünstiger Abzweigungsgelegenheit derartige Fehler auftreten und aus Mangel einer genügend bequemen und zuverlässigen Kontrolle bei dieser Methode nicht beachtet werden, gab die Veranlassung eine anscheinend noch nicht bekannte Modifikation der Kohlrauschschen Differentialmethode[1]) mit in übergreifendem Nebenschluß geschaltetem Differentialgalvanometer theoretisch und experimentell zu untersuchen. Denn wenn auch die Methode von Matthiessen und Hockin ganz unabhängig von

1) F. Kohlrausch, Wied. Ann. 20. p. 76. 1883.

Digitized by Google

Übergangswiderständen arbeitet, hat sie sich für praktische Messungen als zu umständlich erwiesen, und bietet für Eichungszwecke, wie auch Kohlrausch[1]) hervorhebt, nicht die erforderliche Genauigkeit, da Hilfsgrößen eingeschoben werden, und die Beobachtungen verschiedene und zeitlich aufeinander folgende Manipulationen beanspruchen.

Die Anwendung der Kohlrauschschen Methode[2]) in der Praxis und des im Nebenschluß geschalteten Differentialgalvanometers überhaupt scheitert aber daran, daß zur Abgleichung ein Satz kleiner Widerstände zur Verfügung stehen müßte,

1) F. Kohlrausch, l. c.

2) Die prinzipiellen Vorzüge dieser Methode gegen die Wheatstonesche und Thomsonsche Brückenmethode sind neuerdings in einer erschöpfenden Diskussion derselben von Jäger (Zeitschr. f. Instrumentenk. 24. p. 288. 1904) klargestellt worden, welche mir erst während des Druckes bekannt wurde. Der dort gebrachte Nachweis, daß eine Abgleichung der beiden Galvanometerhälften bei der Kohlrauschschen Methode nicht nötig ist, wenn man auf entgegengesetzt gleiche Ausschläge einstellt, wird allerdings nur dann für die rationelle Anwendung von Bedeutung sein, wenn die Messung an störungsfreiem Ort ausgeführt werden kann. Zumeist werden jedoch Drehspuleninstrumente verwendet werden müssen. Bei diesen läßt sich aber die Abgleichung ein für allemal in der Weise erzielen, daß eines der beiden Systeme mit einer halben Windung oder einem Vielfachen derselben weniger hergestellt und die Galvanometerfunktion durch einen Nebenschluß am anderen System gleich gemacht wird, worauf durch Vorschaltwiderstand innerhalb der Galvanometerklemmen auf gleichen Widerstand abzugleichen ist.

Da das Magnetfeld nur in der Umgebung der Nullstellung homogen zu sein braucht, dürfte bei guten Spulengalvanometern eine praktisch in Betracht kommende Änderung der Abgleichung nicht zu befürchten sein. Solche Instrumente werden nach einer von der Firma Hartmann & Braun mir gemachten Mitteilung tatsächlich seit längerer Zeit hergestellt. Die in der Anbringung von vier getrennten Zuleitungen liegende Schwierigkeit, welche Hr. Jäger (l. c. p. 289) als Grund für die zurzeit noch nicht erreichte Herstellung anführt, scheint von dieser Firma — jedenfalls für die Benützung als Nullinstrument mit nur kleinen Restausschlägen — durch Verwendung sehr dünner vertikal gestellter Silberbänder beseitigt zu sein. — Gegenüber der Tatsache, daß das Differentialgalvanometer in der deutschen Elektrotechnik keine Beachtung gefunden hat, ist wohl von Interesse zu erwähnen, daß in Amerika der Widerstand der Stoßfugen von Bahngeleisen mit Drehspulendifferentialgalvanometer durch Vergleich mit einem Schienenstück nach der üblichen Nebenschlußmethode gemessen wird, und dieses Instrument auch sonst vielseitige technische Verwendung gefunden hat.

Digitized by Google

welche durch parallel geschaltete größere Widerstände auf jeden beliebigen Betrag gebracht werden könnten. Dies Verfahren wäre natürlich zu kostspielig und umständlich. Dasselbe gilt für die Verwendung eines Satzes von Meßdrähten bez. -Stäben verschiedenen Querschnittes.

Eine bequeme Abgleichung ist jedoch möglich, wenn man analog der an Thomsonbrücken üblichen Anordnung einen Meßdraht mit Schleifkontakt als Vergleichswiderstand benutzt und diesen zur Herstellung des durch die Spannung an dem zu messenden Widerstand gegebenen Meßbereichs an einem entsprechend kleinen Starkstromwiderstand anlegt.

Fig. 1 zeigt diese Anordnung. Sie entspricht dem Schema bei Kohlrausch mit dem Unterschied, daß der Vergleichswiderstand durch einen Meßdraht mit *außerhalb* der Abzweigungen angelegtem Nebenschluß ersetzt ist. Es fragt sich nun, ob für diese Schaltung eine Bedingung besteht, welche bei Kompensation der abgeglichenen Differentialsysteme den Widerstand als bestimmte einfache Funktion der Meßwiderstände ergibt. Symmetriegründe leiten auf die Bedingung, daß hierzu die Widerstände zwischen Abzweigung und Stromzuführungsstelle auf beiden Enden des Meßdrahtes stets gleich sein müssen. Die Rechnung bestätigt dies.

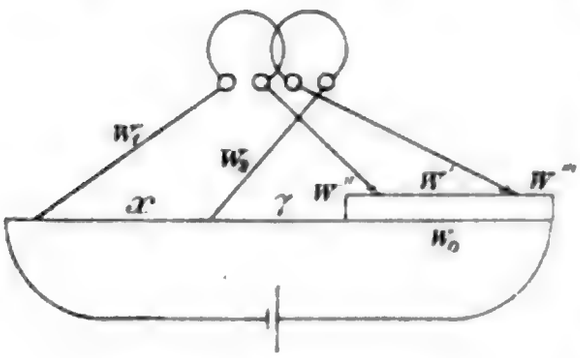


Fig. 1.

Sei W der Gesamtwiderstand des Meßdrahtes, so lautet diese Bedingung in den Bezeichnungen der Fig. 1:

$$w'' = w''' = \frac{W - w'}{2}.$$

Es entstehen die Gleichungen:

(1) $$i\,x - i'\,w' = i_1\,w_1 - i_2\,w_2,$$

(2) $$i'\,w' + (i'' + i''')\,\frac{W - w'}{2} = i_0\,w_0.$$

Dabei gilt:

$$i''' = i' - i_1, \quad i'''' = i' + i_2, \quad i_0 = i - i_2 - i' + i_1.$$

Digitized by Google

Dies in (2) eingesetzt, gibt:

$$i' w' + (2i'' - i_1 + i_2)\frac{W - w'}{2} = (i_1 + i - i'' - i_2) w_0 .$$

Zeigt nun das auf gleiche Galvanometerfunktion und gleichen Widerstand der beiden Systeme abgeglichene Differentialgalvanometer keinen Ausschlag, ist also $i_1 = i_2$, so wird:

(3) $$i'' W = (i - i') w_0 \quad \text{oder} \quad \frac{i''}{i} = \frac{w_0}{W + w_0} .$$

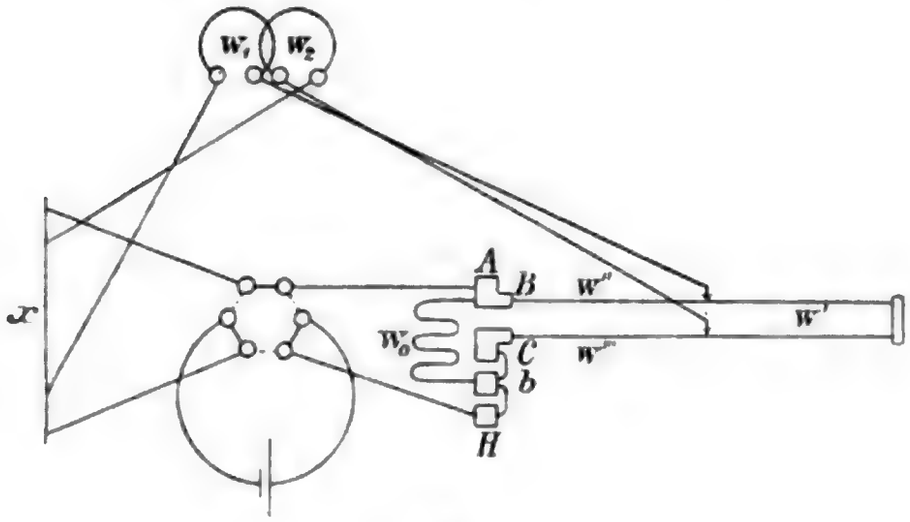


Fig. 2.

Das Verhältnis der Stromstärke in der Vergleichsstrecke zu der Stromstärke im gesuchten Widerstand ist also für einen bestimmten Meßdraht- und Nebenschlußwiderstand konstant, und es folgt für verschwindenden Ausschlag wegen $w_1 = w_2$ aus (1) die Beziehung:

$$x = \frac{i''}{i} w' = \frac{1}{\frac{W}{w_0} + 1} w' = \text{Konst.} \, . \, w' .$$

Die Beziehung wird also besonders einfach, wenn man den Meßdraht zu 1 Ohm und dazu einen zur Verwendung an einohmigen Milliampèremetern bestimmten Nebenschlußsatz von $^1/_9$, $^1/_{99}$ und $^1/_{999}$ Ohm wählt, der wohl in jedem Laboratorium vorhanden sein wird. Der Meßdraht wird durch zwei parallel gespannte Drähte gebildet und die Bedingung $w'' = w'''$ praktisch dadurch erfüllt, daß die beiden Kontaktschlitten durch isolierendes Material miteinander verbunden werden (Fig. 2).

Digitized by Google

Der große Vorteil der Kohlrauschschen Methode besteht nun bekanntlich darin, daß durch Vertauschung von Stromquelle und Verbindungsstück γ die bequem durch einen sechsnapfigen Kommutator oder einen dreipoligen Umschalter nach der Anordnung von Fig. 3 bewirkt wird, nicht nur die Abgleichungsfehler der Differentialsysteme, sondern auch die Übergangswiderstände eliminiert werden können. Um nachzuweisen, daß die bei der neuen Modifikation hinzutretenden Fehlerquellen durch diese Vertauschungsmethode ebenfalls klein von zweiter Ordnung werden, muß der Einfluß einer Abweichung von der Bedingung $w'' = w'''$ und der hierdurch bedingten Ungleichheit der Ströme i_1 und i_2 untersucht werden.

Sei also $w''' = w''(1 + \varepsilon)$ und $i_2 = i_1(1 + \sigma)$, wo ε und σ kleine Größen bedeuten, so erhält man, da nunmehr $w' + 2w'' + \varepsilon w'' = W$, statt Gleichung (3):

$$i'(W + w_0) - i w_0 = -\varepsilon i_1 w'' - \sigma i_1 (w'' + w_0). \tag{4}$$

Dividiert man durch i, so zeigt sich, daß die Fehlerglieder auf der rechten Seite verschwinden, wenn der Strom durch die Galvanometerspulen gegen den Strom im Hauptkreis vernachlässigt werden kann. Dies ist auch von vornherein klar, denn es liegt dann der Grenzfall statischer Spannungsvergleichung vor, wie ja auch die gleiche Anordnung ohne weiteres bei der Methode von Matthiessen und Hockin Verwendung finden könnte.

Im Fall nicht verschwindenden Galvanometerstromes könnte aus Gleichung (4) der Fehler für bestimmte Versuchsdaten angenähert berechnet werden, weil dann durch ε auch σ gegeben ist. Eine für die praktische Ausführung maßgebende Fehlergrenze läßt sich jedoch in einfacher Form ermitteln.

Die Fehlerglieder erhalten ihren größten Wert für $w'' = W/2$. Bei der Ausführung wird man jedoch den Meßdraht nur bis auf diejenige Länge benutzen, bei welcher die Spannung an den Schleifkontakten gleich der vollen Spannung mit dem nächst kleineren verfügbaren Nebenschluß ist. Der äußerste Widerstand von w'', der bei der Messung erreicht wird, ist also um $W \cdot w_0 / 2(W + w_0)$ kleiner als $W/2$. Dies gibt für den Fehlerfaktor $w'' + w_0$ den maximalen Wert

$$\frac{W}{2} \cdot \frac{W}{(W + w_0)} + w_0 .$$

Digitized by Google

Die praktische Anwendung mit $W = 1$ Ohm und $w_0 = {}^1/_9$, ${}^1/_{99}$ etc. Ohm gibt hierfür innerhalb 2 Proz. genau den Wert $W + w_0/2$. Gleichung (4) kann deshalb nach Division durch $i(W + w_0)$ auch geschrieben werden:

$$\frac{i'}{i} - \frac{w_0}{W + w_0} = -(\varepsilon + \sigma)\frac{i_2}{2i}.$$

i'/i unterscheidet sich also im ungünstigsten Fall der Verwendung von der Konstanten $w_0/W + w_0$ nur um ein Produkt zweier kleinen Größen, denn bei den Anwendungen der Methode wird $i_2/2i$ selten 0,01 überschreiten. Aber auch diese Korrektionen fallen durch das Umwechseln der Stromquelle nach dem Zweig γ vollständig heraus. Dabei wird nämlich, wie eine Betrachtung der Fig. 2 zeigt:

$$i'' = i' + i_1, \quad i''' = i' - i_2, \quad i_0 = i - i_1 - i' + i_2.$$

i_2/i_1 hat also gegenüber der ersten Messung sein Vorzeichen geändert, während i'/i gleiches Vorzeichen behält. Nimmt man das Mittel der zwei Einstellungen, so unterscheidet sich also das Resultat von dem der vollkommenen Gleichheit der Abgleichungswiderstände entsprechenden Betrag nur um eine verschwindend kleine Größe. Es zeigt sich also, daß die beschriebene Anordnung an allen Vorteilen des in der Anordnung von Kohlrausch gegebenen speziellen Falles derselben teilnimmt[1]), abgesehen allerdings von den Fehlerquellen, welche die Verwendung eines Meßdrahtes mit sich bringt.

1) Dies gilt innerhalb der praktisch vorliegenden Verhältnisse auch bezüglich der Empfindlichkeit. Nach der von Jäger (l. c. p. 293—295) durchgeführten vergleichenden Berechnung der Empfindlichkeit der Kohlrauschschen Differentialmethode und der Thomsonschen Brückenmethode unter Annahme gleicher Strombelastung des zu messenden Widerstandes und günstigster Anordnung ist hierin die Differentialmethode bedeutend überlegen. Der Unterschied kann in praktischen Fällen beiläufig derart sein, daß nach der Differentialmethode mit der gleichen Genauigkeit durch Zeigerablesung gemessen werden kann, wie nach der Thomsonschen Methode durch Spiegelablesung. Die Empfindlichkeit wird nun bei der neuen gegenüber der Kohlrauschschen Anordnung im ungünstigsten Fall im Verhältnis der Quadratwurzel vom Galvanometerwiderstand zu dem um den Meßdraht vermehrten kleiner. Dieser Unterschied ist selbst bei dem relativ großen Meßdrahtwiderstand von 1 Ohm ohne praktische Bedeutung.

Digitized by Google

Diese kommen jedoch für das Verwendungsgebiet der neuen Anordnung nicht in Betracht, da Eichungsmessungen mit den hierzu erforderlichen Normalwiderständen selbstverständlich immer nach der Kohlrauschschen Methode auszuführen sind, falls sie nicht nach der — unter den eingangs erwähnten Bedingungen einwandsfreien — Thomsonschen Methode ausgeführt werden.

Von erheblichem praktischen Interesse scheint jedoch die aus der Gleichung (4) zu ziehende Folgerung, daß die Kohlrauschsche Methode auch für die Messung oder Abgleichung von Starkstromnebenschlüssen einwandsfrei verwendbar gemacht werden kann. Die in ihrer neuen Verwendbarkeit zu der hier behandelten Methode schon angeführten Nebenschlußsätze für einohmige Ampèremeter können im allgemeinen nicht mit so kleinen Abzweigungswiderständen hergestellt werden, daß diese für Eichungsmessungen gegen den Widerstand des Instrumentes vernachlässigt werden dürfen. Es wird deshalb von den Herstellern entweder der Abzweigungswiderstand zum Zweck der Ausschlagskorrektion angegeben oder der Nebenschluß selbst um so viel größer als der nominelle Wert von $^1/_9$, $^1/_{99}$ etc. Ohm gemacht, daß die Spannung an den Klemmen des Instrumentes tatsächlich auf den 10ten bez. 100ten etc. Wert bei gleicher Hauptstromstärke wie ohne Nebenschluß gebracht wird. Die Umständlichkeit, welche mit der Abgleichung dieser Beträge nach der Thomsonschen Methode verbunden ist, falls eine für Eichungszwecke genügende Genauigkeit verlangt wird, ist vielleicht die Ursache, daß an einer einzigen Schiene angeordnete Sätze solcher Nebenschlußwiderstände, so erwünscht und einfach sie für das exakte Arbeiten mit größeren Stromstärken wären, bisher noch nicht eingeführt worden sind. Schließt man jedoch die Abzweigungen an einen Normalwiderstand von 1 Ohm an und zweigt von dessen Enden die Differentialsysteme nach Fig. 1 ab, während letztere andererseits an die Klemmen eines Normalwiderstandes von 0,1, 0,01 etc. Ohm führen, so wird die richtige Abgleichung ohne weiteres erreicht, wie die erste Hälfte der Gleichung (3) zeigt. Gleichung (4) zeigt mit Rücksicht auf die relative Kleinheit der die Abzweigungen repräsentierenden Widerstände w'' und w''', daß durch die Nichterfüllung der Bedingung $w'' = w'''$ auch im un-

Digitized by Google

günstigsten Fall: $w'' = 0$, $w''' = \varepsilon w'' =$ Abzweigungswiderstand nur ein sehr kleiner, bei dem Kohlrauschschen Kommutierungsverfahren verschwindender Fehler entsteht.

Das Verfahren wurde zur Herstellung eines Satzes kleiner Widerstände in der Anordnung der Fig. 3 verwendet. Die Widerstände liegen einerseits an einer mit der Stromzuführungsklemme *A* verbundenen Schiene, andererseits an den Kontaktklötzen *a*, *b*, *c*, *d*, *e* in der Stufenfolge ∞, $^1/_0$, $^1/_{09}$, $^1/_{099}$, 0 Ohm. Die Stromzuführung erfolgt bei Klemme *H*, deren Schiene durch einen Bügel mit dem Kontaktklotz des erforderlichen Nebenschlusses verbunden wird. Von diesem aus wird durch einen zweiten Bügel die Schiene *C* angeschlossen. Je nachdem der Nebenschlußsatz für Widerstandsmessungen oder Strommessungen dienen soll, wird an die Klemmen *B* und *C* der Doppelmeßdraht oder das einohmige Milliampèremeter angelegt. Um die nach der Differentialmethode so genau herstellbaren Starkstromwiderstände auch für Strommessungen durch Kompensation bequem verwerten zu können, empfiehlt sich zwischen *B* und *C* noch einen Widerstand von 1 Ohm über den Kontaktklotz *J* einschaltbar anzuordnen, der in Kombination mit den Nebenschlüssen den üblichen Satz von Normalwiderständen zu 1, 0,1, 0,01 und 0,001 Ohm ergibt. Ein „dreipoliger" Umschalter[1]) dient an Stelle des sechsnapfigen Kommutators zur Widerstandsmessung und — bei Kurzschluß der dabei an den zu messenden Widerstand gelegten Klemmen *x x* — auch zur Kommutierung bez. Ausschaltung für Strommessung mit Milliampèremeter oder Kompensation.

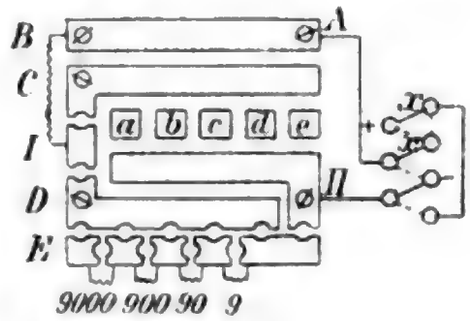


Fig. 3.

Die Messung kleiner Widerstände mittels des beschriebenen Nebenschlußsatzes erfolgt nun in der Weise, daß die Kontaktbügel von dem Kurzschlußkontakt *e* aus so weit nach

1) Ein solcher dürfte in jedem für Starkstrommessung eingerichteten Laboratorium vorhanden sein und dient dann in der bei Fig. 3 gezeichneten Schaltung zum bequemeren Umschalten ebenso wie die von Jäger (l. c. p. 290) beschriebene, von v. Steinwehr konstruierte vierbügelige Wippe.

Digitized by Google

links verschoben werden, bis der Ausschlag am Differentialgalvanometer umkehrt, während die Schleifkontakte an den Enden des Meßdrahtes bei *B C* stehen. Durch Verschieben der Schleifkontakte wird dann die Nulleinstellung erhalten. Durch Kommutation könnte nun eine zweite Einstellung der Schleifkontakte und das Resultat aus dem Mittel der beiden Ablesungen erhalten werden. Hierbei könnte jedoch der Übergangswiderstand der Schleifkontakte eine Änderung erfahren. Es ist deshalb in der Anordnung der Fig. 3 ein Satz von Widerständen mit den Beträgen 10000, 1000, 100 und 10 Ohm vorgesehen, welche den einzelnen Nebenschlußstufen parallel geschaltet werden können und dadurch die Interpolation der richtigen Meßdrahtablesung bei beiden Kommutatorstellungen, also unter Elimination der Übergangswiderstände ermöglichen. Zweckmäßig führt man zwei derartige Messungen mit verschiedenen Einstellungen der Schleifkontakte in der Weise aus, daß für jede Kommutatorstellung der Ausschlag ohne Nebenschluß nahe auf Null gebracht wird. Ein Beispiel für dieses Verfahren wird später gegeben werden. [1])

Die Interpolationswiderstände sind im Schema mit den Einzelstufen 9000, 900, 90 und 9 zwischen den Klötzen der Reihe *E* vorgesehen. Der geforderte Betrag wird hierbei durch Verbindung der Schiene *D* mit dem Widerstand von 1 Ohm über *I* einerseits und dem Kontaktstück der Reihe *E* andererseits hergestellt, in welchem der zur geforderten Einheit ergänzende Widerstand endigt. Durch Schließung des Kontaktes bei *H* wird dieser Widerstand der Meßanordnung parallel geschaltet.

Diese Schaltungsweise erscheint deshalb besonders geeignet, weil so zwischen den Klemmen *D* und *H* zugleich ein Satz von Vorschaltwiderständen zu dem einohmigen Milli-

1) Dieses Verfahren führt natürlich zu dem gleichen Ergebnis wie dasjenige, welches Jäger (l. c. p. 292) mit unabgeglichenem Differentialgalvanometer und infolgedessen größeren Ausschlägen für die Kohlrauschsche Anordnung vorschlägt. In Anbetracht der Bequemlichkeit der Meßdrahteinstellung und der praktisch gebotenen Verwendung eines von vornherein abgeglichenen Spulendifferentialgalvanometers scheint mir jedoch für die neue Methode geeigneter, in der oben angegebenen Weise zu interpolieren.

Digitized by Google

ampèremeter für dessen Verwendung zur Messung höherer Spannungen entsteht. Für die Interpolationswiderstände braucht also nur ein solcher zu diesem Zweck wohl meist schon vorhandener Satz mit genügend dicken Kabeln an die Klemmen *H* und *I* angeschlossen zu werden.

Unter Zuschaltung des 1 Ohm-Widerstandes entstehen nun auch die höheren Dezimalwiderstände. Die Anordnung der Fig. 3 bietet somit außer ihrer beschriebenen Verwendung zur Messung kleiner Widerstände sämtliche Kombinationen, welche den Bestand an Normalwiderständen eines für elektrische Eichungsmessungen eingerichteten Laboratoriums zu bilden pflegen, mit Ausnahme der bei Differentialmessung wegfallenden Vergleichswiderstände. Es dürfte so auch einem mit beschränkten Mitteln arbeitenden Laboratorium möglich sein, sich durch die angegebene Anwendungsweise der Kohlrauschschen Differentialmethode eine vollständige Ausrüstung von Gebrauchsnormalen zu verschaffen. Von der Beschreibung einer Anordnung mit weiteren Zwischenstufen soll abgesehen werden, da dieselbe sich aus dem gegebenen Schema leicht entwickeln läßt, und ihre konstruktive Ausbildung nach Fertigstellung eines Modells an anderer Stelle beschrieben werden soll.

In einem im Elektrotechnischen Verein gehaltenen Vortrag beschreibt Feussner[1]) einen auf seinen Vorschlag von Siemens & Halske ausgeführten mehrstufigen Nebenschlußwiderstand, welcher auf der bekannten Anordnung des Ayrtonschen Universalshunts[2]) beruht. Diese Anordnung, welche vor der angegebenen den Vorteil größerer Einfachheit zu haben scheint, da sie nur *eine* Kontaktbürste erfordert, verursacht jedoch nach einer mir von Hrn. Benecke, Chefingenieur der Weston E. I. Co. freundlichst gemachten Mitteilung infolge der Ungleichheit der an den Abzweigungspunkten vom Hauptkreis zum Instrument liegenden Materialien so große Thermoeffekte, daß hierdurch Ausschläge über einen großen Teil der Skala entstehen sollen.

Bei der oben angegebenen Anordnung tritt diese Schwierigkeit nicht auf, wenn alle Abzweigungen aus relativ dünnen, an

1) K. Feussner, Elektrotechn. Zeitschr. **25**. p. 115. 1904.
2) W. Ayrton, Electrician **32**. p. 627. 1894.

Digitized by Google

den Widerstandsblechen selbst angelöteten Drähten desselben Materials hergestellt werden. Diese Art der Abzweigung ist schon durch die theoretische Forderung für die genaue Abgleichung geboten, wonach ja die Zuleitungswiderstände (w'' und w''') möglichst gleich groß sein sollen. Sie bietet aber auch eine nicht zu unterschätzende Erleichterung der Abgleichungsarbeit, da die Starkstromwiderstände nur annähernd hergestellt zu sein brauchen und die definitive Abgleichung darauf durch Einklemmen des blanken Ableitungsdrahtes erfolgen kann.

Es mag noch auf die besondere Eignung der Methode zur Untersuchung von Leitungsmaterialien hingewiesen werden, deren Leitfähigkeit bekanntlich nach technischer Gepflogenheit in Prozenten der Leitfähigkeit des reinen Kupfers ausgedrückt wird. Für derartige Prüfungen wird man nur einen aus reinem Kupfer bestehenden Nebenschlußsatz und Meßdraht bei bestimmter Temperatur abzugleichen haben, um das Resultat ohne praktisch in Betracht kommenden Temperatureinfluß zu erhalten.

Zur experimentellen Prüfung der Methode wurde ein Doppelmeßdraht von 1 Ohm Gesamtwiderstand hergestellt, dessen beide Kontaktschlitten in der schon beschriebenen Weise zwangläufig miteinander verbunden waren. Da noch kein Spulendifferentialgalvanometer zur Verfügung stand, wurden die Messungen zu störungsfreier Nachtzeit mit einem gewöhnlichen Differentialgalvanometer von Hartmann & Braun ausgeführt, dessen einzelne Spulensysteme ca. 150 Ohm besaßen. Die Empfindlichkeit betrug $1{,}8 \cdot 10^{-8}$ Amp.

Zur Prüfung auf die Genauigkeit der Messung durch Vergleich mit der direkten Methode von Kohlrausch sollte auf die Skalenmitte einmal ohne und einmal mit Nebenschluß eingestellt werden. Dies war mit Hilfe zweier mit Quecksilberkontaktbügeln versehener Paare von Normalwiderständen mit den nominellen Beträgen 1 und 0,1 Ohm in folgender Weise zu erreichen.

Der Doppelmeßdraht und Nebenschluß wurden um einen so viel größeren Betrag als 1 bez. 0,1 Ohm abgeglichen, daß ihnen ein größerer Widerstand parallel geschaltet werden mußte, um sie nach der ursprünglichen Kohlrauschschen Methode

Digitized by Google

mit den Normalwiderständen von 1 bez. 0,1 Ohm vergleichen zu können. Die sehr kleinen Differenzen der nominell gleichen Normalwiderstände bedingen hierbei verschieden große Nebenschlußwiderstände. Werden nun die beiden gleich großen Normalwiderstände einander parallel geschaltet, so kann gemäß einer wegen der Kleinheit des Unterschiedes der Normalwiderstände leicht durchführbaren Rechnung der Nebenschluß so eingestellt werden, daß der Widerstand der Kombination genau gleich dem arithmetischen Mittel der vorher am Ende des Meßdrahtes nach Kohlrausch verglichenen Einzelwiderstände ist. Wird dies sowohl mit 1-ohmigen wie mit 0,1-ohmigen Widerständen ausgeführt, so muß die Einstellung der Doppelschleifkontakte auf den Meßdrähten in beiden Fällen auf dieselben Skalenteile erfolgen, nämlich diejenige, welche den halben Widerstand des Meßdrahtes begrenzen.

Es ergab sich so bei einer Messung mit zwei Widerständen von je 1 Ohm die Einstellung in der Mitte der Meßdrähte, gemessen als Summe der auf beiden abgelesenen Skalenteile, zu $1000{,}0_7$, bei der gleichen Messung mit 0,1 Ohm zu $1000{,}0_0$.

Dieselbe Beobachtungsreihe wurde einige Wochen später nochmals durchgeführt, wobei jedoch die Abzweigungen der Differentialsysteme nicht an die Klemmen der Meßdrähte selbst, sondern an die mit diesen durch zwei Kupferbügel verbundenen Schienen des verwendeten Nebenschlußsatzes gelegt waren. Die dem halben Widerstand zwischen diesen Punkten entsprechenden Einstellungen, die danach nur unter sich, jedoch nicht mit den oben gegebenen verglichen werden können, ergaben sich so etwas größer, zu $1000{,}3_6$ und $1000{,}2_2$.

Nach der Beschaffenheit der Holzskala und der aus Kupferblech gebogenen Schneiden konnte eine bessere Übereinstimmung der Ablesungen nicht erwartet werden.

Die genauen Einstellungen wurden natürlich durch Interpolation gewonnen.

Als Beispiel für die Art der Beobachtung bei der angewandten Methode seien die Daten für die Abgleichung des Meßdrahtes durch Nebenschluß gegen einen Normalwiderstand von 0,1 Ohm herausgegriffen. Die erste Zeile der folgenden Tabelle enthält den Widerstand der Nebenschlüsse, die zur

Digitized by Google

Interpolation des abgleichenden Nebenschlusses dienten, die Ziffern der zweiten bezeichnen die beiden Stellungen des Kommutators, die dritte Zeile gibt die zugehörigen Ausschläge.

7,7 Ohm			9,9 Ohm			7,7 Ohm		
1.	2.	1.	1.	2.	1.	1.	2.	1.
+3,1	−5,3	+3,5	+0,2	−2,0	+0,0	+3,4	−5,2	+3,4

Aus diesen Ausschlägen wurde für jede Schaltung getrennt der Widerstand interpoliert, welcher den Ausschlag 0 ergeben hätte und aus den beiden Werten das Mittel genommen. In gleicher Weise wird man natürlich vorgehen, wenn eine Messung mit Hilfe der früher empfohlenen Interpolationswiderstände ausgeführt wird.

Die Stromstärke betrug bei den Ausschlägen obiger Tabelle 1 Amp., was einer Belastung der Meßwiderstände mit 0,1 Watt entspricht. Da die hundertfache Belastung zulässig ist, ergibt sich, daß die Methode im allgemeinen mittels eines Zeigerdifferentialgalvanometers mit gleicher Genauigkeit wie bei dieser Messung ausgeführt werden kann.

Schließlich sei noch eine Prüfung auf den Einfluß erheblicher Abweichungen von der theoretisch geforderten Gleichheit der Widerstände w'' und w''' angegeben.

Der Meßdraht war mit einem Nebenschluß von $^1/_{99}$ Ohm versehen, der Vergleichswiderstand betrug ca. 0,005 Ohm, die Einstellung erfolgte also ungefähr in der Mitte der Drähte. Darauf wurde das Verbindungsstück der Schleifkontakte entfernt, und die letzteren so eingestellt, daß die auf beiden Drähten abgegriffenen Längen um ca. 5 Proz. verschieden waren. Ihre Summe betrug $1003{,}3_6$ mm.

Die Interpolation zweier bei gleichen Meßdrahtlängen ausgeführten Messungen auf demselben Vergleichswiderstand entsprechende Meßdrahteinstellungen ergab dagegen $1003{,}7_5$ mm. Der Fehler kann daher auch bei erheblich größerer Ungleichheit der Drahtstücke, als sie bei praktischen Messungen vorkommen wird, unter ähnlichen Verhältnissen vernachlässigt werden. Bei kleinerem Widerstand der Galvanometerspulen könnte allerdings, wie schon erwähnt, ein größerer Fehler entstehen.

Es mag noch darauf hingewiesen werden, daß eine Über-

Digitized by Google

tragung der Methode auf Wechselstrommessungen keine Schwierigkeiten bietet. Als Ersatz für das Differentialgalvanometer hat sich hierbei das wirbelstromfreie Spiegeldynamometer von Siemens & Halske bewährt, dessen bewegliche Spule an einen im Hauptstromkreis befindlichen Widerstand angeschlossen wurde. Bei Messungen an Elementen werden den Differentialsystemen und der Stromquelle nach Analogie der Nernstschen Methode Kondensatoren vorgeschaltet. Die bei derartigen Messungen nötigen Abgleichungen und Vorsichtsmaßregeln sollen mit einigen Anwendungen dieser Methode im Zusammenhang behandelt werden.

Hrn. Hofrat Prof. E. Arnold bin ich für die Gewährung der angewandten, teils neu beschafften Hilfsmittel zu großem Danke verpflichtet.

(Eingegangen 2. Dezember 1904.)

Digitized by Google

10. *Über die transversalen galvanomagnetischen und thermomagnetischen Effekte in verschiedenen Metallen; von H. Zahn.*

In einer früheren Arbeit[1]) über diesen Gegenstand hatte ich die transversalen Effekte, die in ihrer Gesamtheit vorher nur bei Wismut, Antimon und Tellur bekannt waren, auch bei Eisen, Nickel und Kobalt nachweisen und messen können. Es hatte sich ferner gezeigt, daß auch bei Kupfer, bei dem man früher nur den Halleffekt und den thermomagnetischen Potentialeffekt kannte, der thermomagnetische Temperatureffekt mit Sicherheit erhalten werden konnte. Dies veranlaßte mich, eine weitere Reihe von Metallen und Legierungen in dieser Richtung zu untersuchen; von besonderem Interesse war es mir dabei zu sehen, ob die in meiner ersten Abhandlung aufgestellte Vorzeichenregel[2]), nämlich daß die Koeffizienten des Hall- und thermomagnetischen Temperatureffektes R und S stets gleiches, die des thermomagnetischen Potential- und galvanomagnetischen Temperatureffektes Q und P stets entgegengesetztes Vorzeichen aufweisen, auch bei anderen Metallen gültig bleibt. Wie ich schon in einer zu meiner früheren Abhandlung nachträglich zugefügten Anmerkung erwähnt habe, hat sich in der Tat die Vorzeichenregel für R und S bestätigt gefunden; für Q und P konnte ich es nur für Stahl zeigen, da P bei den anderen Metallen nicht nachweisbar war. Der Umstand, daß der galvanomagnetische Temperatureffekt, der prinzipiell doch wohl vorhanden sein muß, so klein ist, daß er sich der Messung entzieht, bewirkt natürlich, daß die nachstehend mitgeteilten Resultate zur quantitativen Prüfung einer Theorie nicht ausreichen; immerhin dürfte die Kenntnis der Größenordnung von einigem Interesse sein.

1) H. Zahn, Ann. d. Phys. **14.** p. 886. 1904.
2) H. Zahn, l. c. p. 927.

Digitized by Google

Die von mir untersuchten Materialien waren die Metalle Iridium, Palladium, Platin, Kupfer, Silber, Zink, die Legierungen Messing und Neusilber sowie Stahl. Von diesen waren die drei Platinmetalle[1]) chemisch rein, die übrigen waren Handelsbleche. Die Versuchsanordnung war im wesentlichen dieselbe wie bei der ersten Untersuchung; ein kleiner Unterschied war dadurch bedingt, daß zur Erreichung eines größeren Temperaturgefälles bei der Messung der thermomagnetischen Effekte die Platten am einen Ende mit Wasserdampf erhitzt, am anderen mit Eis gekühlt wurden. Infolgedessen mußte eine etwas anders gebaute Zinkkassette Verwendung finden als die l. c. p. 894 beschriebene, indem hier das obere Ende der Platte an ein großes Kühlgefäß geschraubt war; auch sonst waren noch einige kleine Verbesserungen angebracht, die ich aber, weil das Prinzip nicht berührend, hier übergehe.

Da bei den meisten der erwähnten Metalle der Halleffekt schon bekannt war und es daher mehr auf die Messung der thermomagnetischen Effekte ankam, wurden die Bedingungen so getroffen, daß sich diese möglichst gut beobachten ließen, d. h. die Platten durften nicht zu dünn gewählt werden. Hierdurch wurden zwar die Verhältnisse ungünstig für die Messung der galvanomagnetischen Effekte; da aber, wie frühere Versuche[2]) an sehr dünnen Platten ergeben hatten, der galvanomagnetische Temperatureffekt doch nicht nachzuweisen war, so schien es in erster Linie geboten, die Bedingungen für die thermomagnetischen Wirkungen vorteilhaft zu gestalten.

Was die in meiner ersten Arbeit ausführlich besprochenen Korrektionsgrößen betrifft, so wurden dieselben, soweit überhaupt möglich, auch hier angebracht; natürlich konnte in Anbetracht der durch die Kleinheit der Effekte bedingten viel geringeren Meßgenauigkeit an Stelle der Berechnung eine angenäherte Taxierung treten. Da außer bei Stahl P überhaupt nicht auffindbar war, so entfiel damit die l. c. p. 905 berechnete Korrektion von R; hingegen wurde die entsprechende Korrektion an Q angebracht. Der l. c. p. 901 abgeleitete

1) Die Metalle Iridium, Palladium, Platin hatte mir die Firma W. C. Heräus, Hanau, mit dankenswerter Liebenswürdigkeit leihweise zur Verfügung gestellt.

2) H. Zahn, l. c. p. 889.

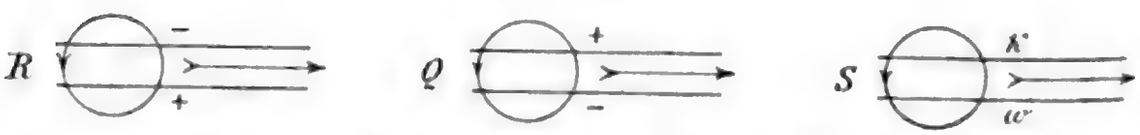
Digitized by Google

Korrektionsfaktor ψ für die Temperatureffekte wurde für S bestimmt, natürlich nur angenähert; es zeigte eine Überschlagsrechnung, daß für die dünneren Iridium- und Palladiumplatten eine Vermehrung des unkorrigierten Wertes um etwa 7—8 Proz. geboten war, für die dickeren Iridium- und Palladium-, sowie für die Platin- und Stahlplatte eine solche von etwa 2 Proz., für die Zinkplatte eine solche von ca. 1 Proz., während für die sehr gut leitenden Metalle Kupfer und Silber die Korrektion völlig entfiel. Die so korrigierten Größen sind dann abgerundet angegeben.

Zusammenstellung der verschiedenen Effekte für die einzelnen Metalle.

Die nachstehend mitgeteilten Resultate beziehen sich für den Halleffekt auf eine mittlere Plattentemperatur von etwa 20^0, für die thermomagnetischen Effekte auf eine solche von etwa 50^0. Bei sämtlichen Platten, auch bei Stahl, hatten sich die Koeffizienten innerhalb der Beobachtungsfehler als unabhängig von der Feldstärke[1]) ergeben. Ich setze auch hier, wie in der ersten Abhandlung[2]) für die einzelnen Effekte kleine Zeichnungen bei, welche für eine bestimmte Feld- und Stromrichtung das Auftreten der Transversalerscheinungen durch die Bezeichnungen $+$, $-$, w (warm), k (kalt) dartun.

I. Iridium.



Platte I. Breite $\beta = 2{,}043$ cm, Dicke $\delta = 0{,}0397$ cm,
Thermokraft gegen Cu-Draht $\Theta = +\ 0{,}92$ Mikrovolt.

$R = +\ 4{,}02 \cdot 10^{-4}$ $\quad Q = +$ ca. $5 \cdot 10^{-6}$ $\quad S = +\ 5{,}5 \cdot 10^{-8}$.

Platte II. $\beta = 2{,}035$ cm, $\delta = 0{,}0094$ cm, $\Theta = +\ 0{,}58$ Mikrovolt

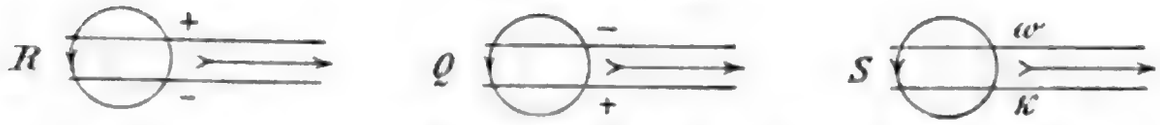
$R = +\ 3{,}64 \cdot 10^{-4}$ $\quad Q = +\ > 2 \cdot 10^{-6}$ $\quad S = +\ 4{,}1 \cdot 10^{-8}$.

1) Infolge der Kleinheit der Wirkungen konnte ich nur mit hohen Feldstärken arbeiten; dieselben lagen zwischen 5000 und 11000 absoluten Einheiten.

2) l. c. p. 910.

Digitized by Google

II. Palladium.



Platte I. $\beta = 2{,}024$ cm, $\delta = 0{,}0418$ cm, $\Theta = -0{,}45$ Mikrovolt.
$R = -6{,}91 \cdot 10^{-4}$ $Q = -1{,}27 \cdot 10^{-4}$ $S = -3{,}3 \cdot 10^{-8}$.

Platte II. $\beta = 2{,}045$ cm, $\delta = 0{,}0110$ cm, $\Theta = -0{,}44$ Mikrovolt
$R = -11{,}12 \cdot 10^{-4}$ $Q = -0{,}51 \cdot 10^{-4}$ $S = -1{,}8 \cdot 10^{-8}$.

Für R fanden v. Ettingshausen und Nernst[1]) den Wert $R = -11{,}5 \cdot 10^{-4}$, der sehr gut mit dem von mir für Platte II gefundenen übereinstimmt. Der Wert für Platte I ist viel kleiner, hingegen ergaben sich die thermomagnetischen Effekte bei dieser Platte nahe doppelt so groß als bei II. Die starken Unterschiede hier wie auch bei Iridium können wohl nur auf ungleiche Struktur und Härte der einzelnen Platten zurückgeführt werden. Allerdings spricht gegen diese Erklärung der Umstand, daß das Leitvermögen[2]) der Platten vom gleichen Metall nahezu das nämliche war.

III. Platin.

$\beta = 2{,}028$ cm, $\delta = 0{,}0387$ cm, $\Theta = -8{,}23$ Mikrovolt.
$R = -1{,}27 \cdot 10^{-4}$ Q nicht nachweisbar $S = -2{,}1 \cdot 10^{-8}$.

v. Ettingshausen und Nernst[3]) fanden, ebenso wie Hall, $R = -2{,}4 \cdot 10^{-4}$. Dieser Wert weicht stark von dem von mir bestimmten ab. Mein Platin war anscheinend sehr hart, wofür auch der hohe spezifische Widerstand spricht, den ich bei 20° zu $0{,}146 \cdot 10^{-4}$ bestimmte.

---

1) A. v. Ettingshausen u. W. Nernst, Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. zu Wien **94.** p. 602. 1886.

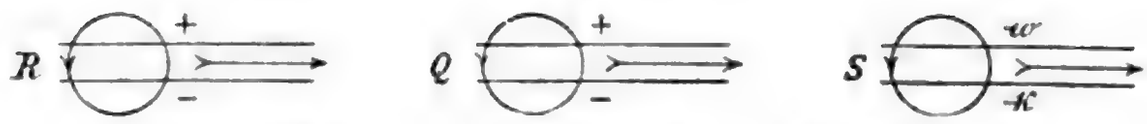
2) Es waren die spezifischen Widerstände bei 20°

für Iridium Platte I $\eta = 0{,}0803 \cdot 10^{-4}$ Platte II $\eta = 0{,}0806 \cdot 10^{-4}$
„ Palladium „ I $\eta = 0{,}313 \cdot 10^{-4}$ „ II $\eta = 0{,}297 \cdot 10^{-4}$

3) A. v. Ettingshausen und W. Nernst, l. c.

Digitized by Google

IV. Kupfer.

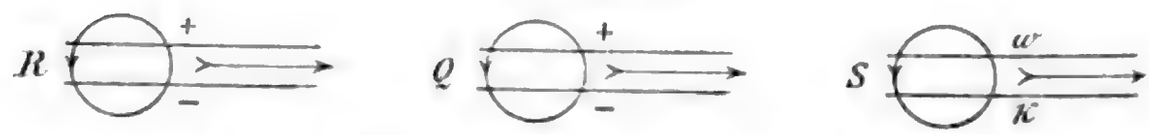


$\beta = 2{,}002$ cm, $\delta = 0{,}0502$ cm, $\Theta = +1{,}55$ Mikrovolt.

$R = -4{,}28 \cdot 10^{-4}$ $Q = +2{,}7 \cdot 10^{-4}$ $S = -23{,}2 \cdot 10^{-8}$.

R ist nach v. Ettingshausen und Nernst $= -5{,}2 \cdot 10^{-4}$, welchem Wert auch mein früher für reines Kupfer bestimmter sehr nahe kommt.[1]) Nernst[2]) fand $Q = +0{,}9 \cdot 10^{-4}$. Diese Abweichung der Werte für Q ist um so auffallender, als ich früher bei dem reinen Kupfer Q nicht einmal mit Sicherheit nachweisen konnte. Auch S ist hier größer als bei reinem Kupfer ($S = -14 \cdot 10^{-8}$).

V. Silber.

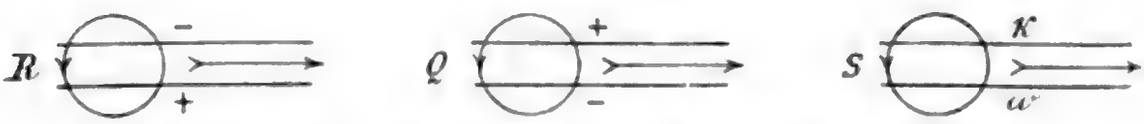


$\beta = 1{,}996$ cm, $\delta = 0{,}0205$ cm, $\Theta = -0{,}13$ Mikrovolt.

$R = -8{,}97 \cdot 10^{-4}$ $Q = +4{,}3 \cdot 10^{-4}$ $S = -40{,}4 \cdot 10^{-8}$.

Der Wert von R stimmt gut mit dem v. Ettingshausen und Nernst ($R = -8{,}6 \cdot 10^{-4}$) überein. Hingegen ist der von Nernst gefundene Wert $Q = 0{,}46 \cdot 10^{-4}$ etwa zehnmal kleiner als der meinige.

VI. Zink.



$\beta = 1{,}990$ cm, $\delta = 0{,}0672$ cm, $\Theta = -0{,}28$ Mikrovolt.

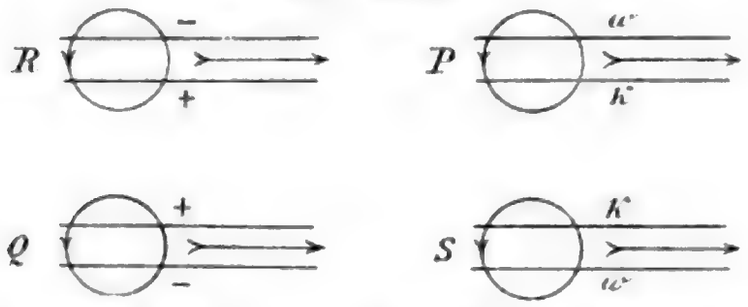
$R = +10{,}4 \cdot 10^{-4}$ $Q = +2{,}4 \cdot 10^{-4}$ $S = +12{,}9 \cdot 10^{-8}$

Nach v. Ettingshausen und Nernst ist $R = +8{,}2 \cdot 10^{-4}$, nach Nernst $Q = +0{,}54 \cdot 10^{-4}$; also auch hier ist die Abweichung der Zahlenwerte von Q viel größer als die der R.

1) l. c. p. 925.
2) W. Nernst, Wied. Ann. 31. p. 773. 1887.

Digitized by Google

VII. Stahl.



$\beta = 2{,}005$ cm, $\delta = 0{,}0549$ cm, $\Theta = -9{,}58$ Mikrovolt.

$R = +133{,}6 . 10^{-4}$ $P = -6{,}7 . 10^{-8}$ $Q = +16{,}6 . 10^{-4}$ $S = +68{,}7 . 10^{-8}$.

v. Ettingshausen und Nernst hatten $R = +175 . 10^{-4}$; Nernst $Q = +7{,}1 . 10^{-4}$ gefunden, eine in Anbetracht des wenig definierten Materials verhältnismäßig gute Übereinstimmung.

VIII. Messing.

Die Wirkungen waren so klein, daß nur eben das Vorzeichen bestimmt werden konnte: $R -$; $Q +$; $S -$, also wie bei Kupfer.

IX. Neusilber.

Effekte ebenfalls sehr klein; nur R meßbar $= -5{,}4 . 10^{-4}$;[1]) auch bei den übrigen Effekten ist der Sinn der gleiche wie bei Kupfer.

Die Betrachtung der vorstehenden Werte zeigt, daß in der Tat die Vorzeichenregel für R und S für alle untersuchten Metalle bestehen bleibt. Ich gebe nun die Reihenfolge der in beiden Abhandlungen untersuchten Platten der Größe der Koeffizienten nach geordnet unter Berücksichtigung des Vorzeichens. Die Stellung des von mir nicht untersuchten Tellurs ergibt sich aus einer Arbeit von Lloyd.[2])

R	S	R	S	R	S
Bi I −	Bi I −	Cu I[3]) −	Pt −	Zn +	Zn +
Bi II −	Bi III −	Neusilber −	Cu I[3]) −	Co +	Co +
Ni II −	Ni II −	Cu II[3]) −	Pd II −	Fe +	Fe +
Ni I −	Ag −	Pt −	Neusilber −	Stahl +	Stahl +
Pd II −	Pd I −	Messing −	Messing −	Sb +	Sb +
Ag −	Ni I −	Ir II +	Ir II +	Bi III +	Bi II +
Pd I −	Cu II[3]) −	Ir I +	Ir I +	Te +	Te +

1) Nach v. Ettingshausen und Nernst ist $R = -5{,}8 . 10^{-4}$.

2) M. G. Lloyd, Sill. Journ. 12. p. 57. 1901.

3) Mit Cu I habe ich die in meiner vorigen, mit Cu II die in der vorliegenden Arbeit untersuchte Kupferplatte bezeichnet.

Digitized by Google

Der Parallelismus ist kein vollständiger; zumal bei den Metallen mit kleinen negativen Koeffizienten ist die Reihenfolge eine recht verschiedene. Wenn man aber bedenkt, daß eben bei diesen die absoluten Werte von S teilweise nur wenig voneinander verschieden sind, so könnte man geneigt sein, die Abweichungen wenigstens zum Teil dem Einflusse von kleinen, nicht erkannten Beobachtungsfehlern zuzuschreiben. Doch ist diese Annahme gar nicht nötig; denn es können diese Verschiebungen sehr wohl durch die verschiedenen Temperaturen, für die die Reihen gelten, 20° für die Reihe der R, ca. 50° für die kleinen Werte von S, erklärt werden. Es bleiben also als den Parallelismus wirklich störende Glieder die schon erwähnten[1]) Platten Bi II und Bi III übrig. Für diese kann die vorstehende Erklärungsweise nicht angenommen werden, da für dieselben die Temperaturkoeffizienten mit hinreichender Genauigkeit bestimmt werden konnten.

Auffallend ist, daß Iridium ein anderes Vorzeichen für R und S aufweist als die beiden anderen Metalle der Platingruppe; es ist dies ein Analogon zu dem Verhalten von Nickel, das ebenfalls ein anderes Vorzeichen für R und S hat als die ihm sonst in ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften nahestehenden Metalle Kobalt und Eisen.

Gießen, Physik. Inst. d. Universität, November 1904.

1) l. c. p. 927.

(Eingegangen 21. November 1904.)

Digitized by Google

11. *Über die verallgemeinerte Auffassung einer Formel der kinetischen Gastheorie;* *von Emil Bose.*

Die präziseste Darlegung der Sätze der kinetischen Gastheorie hat jedenfalls Boltzmann in seinen vorzüglichen Vorlesungen über Gastheorie gegeben. Es sei daher gestattet, an seine Darstellung anzuknüpfen, um eine Frage zu behandeln, deren Stellung mir zur Zeit besonderes Interesse zu haben scheint.

In der kinetischen Theorie hat man es in erster Linie zu tun mit der Energie der fortschreitenden Bewegung der Moleküle; diese sei für eine Masse k des Gases Q_2 und dQ_2 bezeichne daher wie bei Boltzmann den Zuwachs, welchen die Energie Q_2 erfährt, falls die Temperatur des Gases um dT steigt. In zweiter Linie wird bei der Temperatursteigerung des Gases im allgemeinen die intramolekulare Bewegung vermehrt werden. Diese Energie, bezogen auf dieselbe Menge k des Gases, bezeichnen wir mit Q_3 und demgemäß wird im Einklang mit Boltzmanns Bezeichnungsweise dQ_3 derjenige Zuwachs der Energie der intramolekularen Bewegung, welcher einer Temperatursteigerung der Gasmasse um dT entspricht. Dabei sind stets die Atome als völlig unveränderliche kugelförmige Massen anzusehen, denen sonst keinerlei spezielle Eigenschaften zugeschrieben werden. Für den Fall, daß die Molekel nur aus einem Atome besteht, folgt, daß $dQ_3 = 0$ ist, weil keine gegenseitigen Bewegungen verschiedener Atome in der Molekel möglich sind. Es wird alsdann das Verhältnis der spezifischen Wärmen, für das sich die Formel:

$$\frac{\gamma_p}{\gamma_v} = 1 + \frac{2}{3(1+\beta)}$$

ergeben hat, wegen $\beta = 0$ in bekannter Weise zu 1,666, eine Folgerung, die sich mit den Tatsachen im Einklang befindet, indem Gase, für welche man aus chemischen Gründen Ein-

Digitized by Google

atomigkeit anzunehmen geneigt ist, tatsächlich diesen bestimmten Wert für γ_p/γ_v besitzen.

Es ist nun in neuester Zeit durch die Erscheinungen der Radioaktivität und ihre Deutung die Auffassung nahegelegt worden, daß den Atomen als solchen noch ein gewisser Energieinhalt zukommen kann. Es erhebt sich daher die Frage, ob ein solcher Energieinhalt mit der kinetischen Gastheorie vereinbar ist und unter welchen Bedingungen? Ich möchte nun in wenig Worten zeigen, daß der Annahme einer Atomenergie von *beliebiger* Größe von seiten der kinetischen Theorie nichts im Wege steht, daß vielmehr die einzige Bedingung, welche für die Atomenergie angenommen werden muß, durchaus im Einklang steht mit dem, was man zahlenmäßig über die Atomenergie bei den radioaktiven Substanzen in Erfahrung gebracht hat. Diese Bedingung ist nämlich, daß die Atomenergien unabhängig von der Temperatur sind.

Habe ich eine Menge k von einem Gas, dessen Moleküle aus je n Atomen bestehen, dann kann ich mir die Masse k zusammengesetzt denken aus n Massen k_1 bis k_n, zu denen je die betreffenden Mengen Atomenergie Q_{a1} bis Q_{an} gehören. Dann ergibt sich die Gesamtenergie der Gasmenge k zu

$$Q_1 = Q_2 + Q_3 + \sum Q_a .$$

Das erste Glied stellt die gesamte Energie der fortschreitenden Bewegung der Molekülschwerpunkte dar, das zweite die gesamte intramolekulare Bewegung, und das dritte die Summe aller Atomenergien.

Nehmen wir an, daß die Atomenergien Q_a unabhängig von der Temperatur sind, so liefern diese keinen Beitrag zu der Energiemenge, welche erforderlich ist, um die Temperatur der Gasmenge um dT zu steigern. Es wird demnach:

$$dQ_1 = dQ_2 + dQ_3$$

und damit bleiben alle weiteren Betrachtungen ganz so wie bisher, d. h. ich kann bezüglich der spezifischen Wärmen die Rechnung genau so weiterführen, wie das im Boltzmannschen Werke geschieht.

Insbesondere ergibt sich für einatomige Gase:

$$dQ_1 = dQ_2 ,$$

Digitized by Google

d. h. es wird alle zugeführte Energie zur Steigerung der Molekulargeschwindigkeit verbraucht, was also zu $\gamma_p/\gamma_v = 1{,}666$ führt.

Bisher hatte man bei der Behandlung der kinetischen Gastheorie keine Veranlassung, in dieser Weise die Betrachtungen zu verallgemeinern, da man keinerlei Manifestationen einer den Atomen als solchen zukommenden Energiemenge kannte. Da man nunmehr aber in den Erscheinungen der Radioaktivität vielleicht Vorgänge vor sich hat, bei denen wegen des Zerfalles von Atomen der in ihnen enthaltene Energievorrat in Erscheinung tritt, dürfte es nicht ohne Interesse sein, auf diese Verallgemeinerung hinzuweisen. Die Bedingung für die Übereinstimmung der Folgerungen der in diesem Punkte verallgemeinerten kinetischen Theorie mit denen der bisherigen Form der Theorie ist lediglich die Unabhängigkeit der Atomenergie von der Temperatur. Diese Bedingung scheint in der Tat bei den radioaktiven Erscheinungen durchaus erfüllt zu sein, da diese sich ceteris paribus als völlig von der Temperatur unabhängig erweisen. Speziell erfolgt der Zerfall der Emanation des Radiums (die aller Wahrscheinlichkeit nach übrigens ein einatomiges Gas ist [Ramsay und Soddy], so daß man hier gerade einen bemerkenswert einfachen Fall hat) in sehr weiten Grenzen völlig unabhängig von der Temperatur, nämlich bei -180^0 genau so schnell wie bei Zimmertemperatur und wie bei $+450^0$. Ich habe schon an anderer Stelle gezeigt, daß diese Unabhängigkeit der Zerfallsgeschwindigkeit von der Temperatur[1]) direkt als Beweis dafür angesehen werden kann, daß die Atomenergie keinen Temperaturkoeffizienten besitzt. Daß es sich bei diesem Vorgange nicht um eine chemische Reaktion im gewöhnlichen Sinne handeln kann, geht aus derselben experimentellen Tatsache hervor, denn alle *chemischen* Reaktionen, welche man kennt, hängen in sehr hohem Grade von der Temperatur ab.[2])

Die Folgerung der kinetischen Theorie, daß ein Gas nur dann als Verhältnis der beiden spezifischen Wärmen den Wert 1,666 haben kann, wenn es einatomig ist, werden wir

1) E. Bose, Physikal. Zeitschr. 5. p. 731. 1904.

2) Vgl. J. H. van't Hoff, Vorlesungen I, Chemische Dynamik p. 225.

Digitized by Google

dahin einschränken müssen, daß außerdem noch erforderlich ist, daß die Atomenergie des Gases nicht mit der Temperatur variiert. Faßt man die Atomenergien mit der übrigen intramolekularen Energie zusammen in einen Begriff der „inneren Energie des Moleküles“ und trägt diese innere Energie Q_i als Ordinate auf, die Energie der fortschreitenden Bewegung Q_2 dagegen als Abszisse (beide etwa auf die Masseneinheit bezogen), so erhält man eine sehr einfache Darstellung der Energieverhältnisse durch folgende Zeichnungen.

Fig. 1 stellt allgemein einen beliebigen Verlauf der gesamten inneren Energie in ihrer Abhängigkeit von der Energie

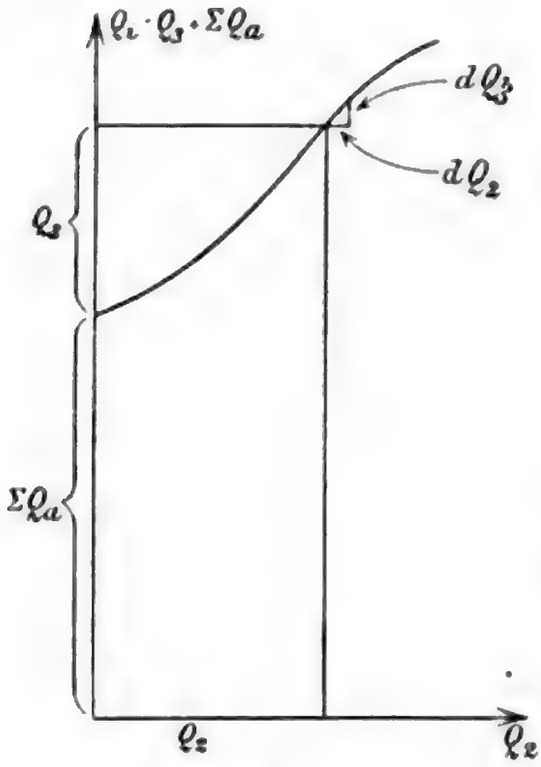


Fig. 1.

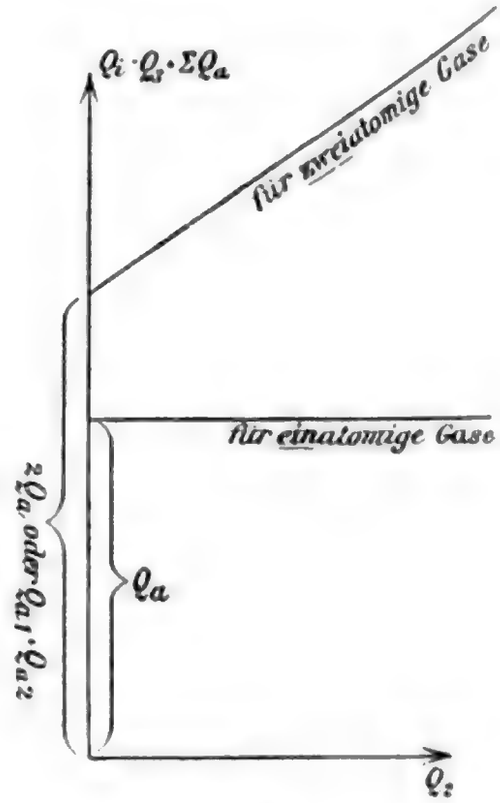


Fig. 2.

der fortschreitenden Bewegung und damit von der dieser proportionalen absoluten Temperatur dar. In jedem einzelnen Punkte der Kurve gibt der Quotient dQ_3/dQ_2 den zu der betreffenden Temperatur gehörigen Wert von β, das im allgemeinen mit der Temperatur variieren wird.

Fig. 2 gibt die β-Kurve für die zwei einfachsten Fälle, nämlich für die ein- und die zweiatomigen idealen Gase. Ich nenne die Kurve β-Kurve, weil ihr Differentialquotient in

Digitized by Google

jedem Punkte gleich dem betreffenden β ist. Für einatomige Gase ist stets $\beta = 0$, die β-Kurve wird also zu einer geraden Linie parallel der Abszissenachse. Der konstante Abstand ist gerade gleich der Atomenergie der Masseneinheit. Für zweiatomige Gase hat sich experimentell ebenfalls β unabhängig von der Temperatur ergeben, und zwar hat β für alle zweiatomigen Gase sehr nahe den Wert $^2/_3$. Die β-Kurve wird also in diesem Falle ebenfalls nahezu eine Gerade, die aber unter der Neigung $^2/_3$ ansteigt und auf der Ordinatenachse gerade die Strecke $2\,Q_a$ oder $Q_{a1} + Q_{a2}$ abschneidet, je nachdem das zweiatomige Gas aus zwei gleichen oder zwei verschiedenen Atomen besteht.

Für alle Gase mit mehr als zwei Atomen im Molekül ergeben sich Werte von β größer als $^2/_3$, also β-Kurven, welche noch steiler verlaufen als die für zweiatomige Gase, über die wir sonst aber nichts Allgemeines aussagen können, da über die Abhängigkeit von β von der Temperatur wenig bekannt ist.

(Eingegangen 23. November 1904.)

Digitized by Google

12. *Flüssige Misch- und Schichtkristalle;* *von O. Lehmann.*

Seit Erscheinen meines Buches über flüssige Kristalle[1]) ist bereits wieder eine neue Substanz entdeckt worden, welche in einer flüssig-kristallinischen Modifikation auftritt, das *p-Methoxybenzaldazin* oder *Anisaldazin.* Eine nähere Untersuchung auf elektrischem Wege wurde von den Herren Bredig und v. Schukowsky[2]) ausgeführt. Hr. Dr. Franzen, welcher das Präparat dargestellt hat, hatte die Freundlichkeit, mir eine Probe zuzusenden, an welcher ich konstatieren konnte, daß die Eigenschaften im wesentlichen dieselben sind, wie bei p-Azoxyanisol und den anderen früher untersuchten Stoffen.

Sehr merkwürdige Erscheinungen, wie sie bei anderen Präparaten bisher nicht beobachtet wurden, fand ich aber bei Mischungen dieser neuen Substanz mit *Methoxyzimtsäure.*

Wurden zunächst (unter Zusatz einer Spur Kolophonium als Lösungsmittel) flüssige Kristalle der letzteren Substanz hergestellt und nun in wachsendem Maße Anisaldazin zugesetzt, indes so, daß immer noch ein beträchtlicher Überschuß von Methoxyzimtsäure vorhanden war, so verminderte sich die Doppelbrechung derart, daß auch relativ dicke Kristalltropfen nicht weiß oder gelblich, sondern in prächtigen Interferenzfarben erschienen. Die Drehung der Polarisationsebene, d. h. der Winkel, um welchen der Analysator gedreht werden mußte, um die blaßgrauen Kreuze oder hyperbolischen Büschel in entsprechende schwarze Figuren zu verwandeln, wurde immer geringer und schließlich unmerklich.

Bei diesem Mischungsverhältnis, d. h. wenn die Tropfen zwischen gekreuzten Nicols vollkommen schwarze Kreuze zeigen,

1) O. Lehmann, Flüssige Kristalle. Leipzig, W. Engelmann, 1904.

2) Vgl. G. Bredig u. G. v. Schukowsky, Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 37. p. 3419. 1904.

Digitized by Google

beobachtet man nun eine merkwürdige plötzliche Umwandlung der Kristalltropfen, welche ihrer äußeren Erscheinung nach sehr an den plötzlichen Übergang eines festen kristallisierten Körpers in eine dimorphe Modifikation erinnert.

Ohne erkennbaren äußeren Anlaß schlägt nämlich plötzlich bald bei diesem, bald bei jenem Tropfen die Interferenzfarbe in eine andere um, während die schwarzen Kreuze, Büschel oder Bänder nahezu unverändert erhalten bleiben. Beispielsweise können alle Tropfen im Gesichtsfelde rote oder grüne Interferenzfarbe zeigen und plötzlich wird einer der Tropfen weiß oder gelb, dann ein zweiter, dritter u. s. f., bis alle weiß, bez. gelb erscheinen.

Ebenso wie bei enantiotroper oder monotroper Umwandlung wird der Umschlag begünstigt, wenn ein noch nicht umgewandelter Tropfen mit einem umgewandelten in Berührung kommt. Zunächst erfolgt der Umschlag der Farbe und dann fließen beide Tropfen zusammen, wobei sich zugleich ergibt, daß die umgewandelten Tropfen weniger beweglich sind als die ursprünglichen, insofern sie gewissermaßen *am Glase zu haften* scheinen. Beim zufälligen Hindurchwandern einer Luftblase kann man sich leicht davon überzeugen, daß sie noch ebenso flüssig sind wie jene.

Bei etwas größerem Gehalt der Mischung an Methoxyzimtsäure ist die Umwandlung träger. Es kann vorkommen, daß beim Zusammenfließen eines unveränderten und eines umgewandelten Tropfens die beiden Hälften ihre verschiedene Färbung behalten, oder daß nur ein kleiner Teil eines Tropfens die Umwandlung erleidet. Die Umgrenzung des veränderten Teiles ist dann sehr unregelmäßig und läßt ähnlich den Hauchfiguren alle Inhomogenitäten der Glasoberfläche deutlich hervortreten.

In manchen Fällen ist die Farbenänderung weniger auffällig, beispielsweise gehen hellgrüne Tropfen in dunkelgrüne über, oder in solche, welche violette und blaugrüne Felder aufweisen.[1]) Die nähere Untersuchung mittels des Spektral-

1) Die letztere Erscheinung, daß die durch die schwarzen Bänder getrennten Felder der Tropfen verschiedene Farbe haben, kommt auch bei den unveränderten Tropfen vor und erklärt sich dadurch, daß in

Digitized by Google

okulars[1]) hat ergeben, daß bei der Umwandlung die Interferenzfarbe stets (sprungweise) in eine solche von *erheblich niedrigerer Ordnung* übergeht.

Dasselbe läßt sich erkennen aus der Farbe der Ätzfiguren, welche sich beim Erhitzen flach gedrückter Tropfen[2]) bis zur Auflösung bilden. Dieselben sind meist kreisrund und zeigen bei den ursprünglichen Tropfen (der an der betreffenden Stelle gegen das Zentrum hin abnehmenden Dicke der doppeltbrechenden Masse entsprechend) farbige Ringe ähnlich den Newtonschen Ringen. Bei den umgewandelten Tropfen zeigen Ätzfiguren von gleicher Tiefe wohl eine Änderung der Farbe vom Rande gegen die Mitte, aber keine Ringe, die Doppelbrechung muß somit wesentlich geringer sein.

Auch bei Beobachtung in gewöhnlichem Licht kann man die Umwandlung erkennen, wenn auch nur schwierig. Die umgewandelten Stellen erscheinen gewissermaßen als Vertiefungen, da der mittlere Brechungsquotient daselbst geringer ist.

In der Regel folgt auf die erste Umwandlung alsbald eine zweite. Die Tropfen werden ebenso plötzlich, wie sie zuvor

---

einem solchen Tropfen Molekülschichten verschiedener Orientierung übereinanderliegen, so daß, z. B. in der ersten Hauptlage, zwei Quadranten Additions-, die anderen Subtraktionsfarben zeigen können.

1) Bei der Vergänglichkeit der Objekte konnte die bekannte Konstruktion nicht angewendet werden. Ich habe mir deshalb speziell für diesen Zweck ein besonderes Spektralokular hergestellt, bei welchem in die Bildebene zwischen den beiden Linsen seitlich eine Metallplatte mit Spalt eingeschoben werden kann, welche mit dem Prismensystem verbunden ist, und zwar so, daß nach Abgrenzung eines Streifens von dem zu untersuchenden Objekte durch den Spalt eine kleine Drehung an einem Griff genügt, sofort das Prismensystem in richtiger Lage zum Spalt über das Okular zu bringen. Verschiebt man dann die Platte, so kann man leicht die Änderungen des Spektrums beobachten, während der Spalt über alle im Gesichtsfeld befindliche Objekte hingeführt wird und dabei durch vorübergehende Rückdrehung des Prismensystems und geringe, ebenfalls momentan durch einen Griff zu bewirkende Erweiterung des Spaltes jeweils konstatieren, welchem Objekt das beobachtete Spektrum zugehört.

2) Bei freischwebenden Tropfen sind Ätzfiguren selbstverständlich unmöglich. Über die Ursache der letzteren siehe O. Lehmann, Molekularphysik, Leipzig, W. Engelmann 1888, Bd. I, p. 493.

Digitized by Google

ihre Farbe änderten, vollkommen (bis auf die äußerste Randzone) schwarz, d. h. einfach brechend.

Bei Beobachtung in gewöhnlichem Licht macht sich auch diese Umwandlung durch Verminderung des Brechungsquotienten geltend, die betreffenden Stellen erscheinen noch stärker vertieft als diejenigen, welche nur ihre Farbe geändert haben. Auch durch diese zwischen gekreuzten Nicols schwarz erscheinenden Massen bewegt sich eine Luftblase ebenso leicht wie durch die ursprüngliche flüssig-kristallinische Substanz. Die Doppelbrechung der Randzonen und die bei Verschiebung des Deckglases auftretende Doppelbrechung beweist, daß dieselbe ebenfalls flüssig-kristallinisch, und zwar optisch einachsig ist. Ähnlich wie in anderen Fällen, z. B. bei ölsaurem Ammoniak, stellen sich die optischen Achsen der Moleküle senkrecht zu den Glasflächen.[1])

Rückumwandlung durch Wiedererhitzen des Präparates ist im allgemeinen möglich, doch nicht immer. Häufig lösen sich die flüssig-kristallinischen Massen unter Bildung zahlreicher immer größer werdender Ätzfiguren, welche schließlich in Berührung kommen, und infolge der bunten Farben und zierlich gewundenen schwarzen Bänder einen außerordentlich prächtigen Anblick gewähren. Die Bilder erinnern einigermaßen an die Farbenerscheinungen, welche rasch gekühlte Gläser zwischen gekreuzten Nicols zeigen, sind aber weit komplizierter und schöner als diese und wechseln infolge der Temperaturschwankungen beständig wie die Bilder eines Kaleidoskops.

Die Ätzfiguren an den schwarzen Stellen sind weiße Kreise mit schwarzem Kreuz, welche täuschend Sphärokristallen ähnlich sehen.

Was nun die Ursache der eigentümlichen Umbildungen anbelangt, so könnte man bei oberflächlicher Betrachtung an die Existenz von zwei oder drei flüssig-kristallinischen Modifikationen denken, von welchen die optisch einachsige die stabilste wäre, wenigstens bei relativ niedriger Temperatur.

---

1) Vielleicht sind die Moleküle etwa als ausgedehnte Blättchen zu denken, welche durch die Adsorptionskraft genötigt werden, sich in paralleler Stellung an die Glasflächen anzulagern, wodurch dann auch die Richtung der übrigen Moleküle bestimmt wird.

Digitized by Google

Dieser Annahme widerspricht aber, daß keine „Aufzehrungserscheinungen" zu beobachten sind, welche eine Änderung der Löslichkeit beweisen würden, die stets mit enantiotroper oder monotroper Umwandlung verbunden ist. Die Erscheinungen, welche man bei stetiger Änderung des Mischungsverhältnisses beobachtet, weisen vielmehr darauf hin, daß die flüssig-kristallinischen Modifikationen beider Substanzen nur in *beschränktem Maße mischbar* sind, daß sich also Mischungen von wenig Anisaldazin mit viel Methoxyzimtsäure und solche von viel Anisaldazin mit wenig Methoxyzimtsäure bilden können. Wird zunächst nur wenig Anisaldazin zugemischt, so bilden sich ausschließlich Kristalltropfen der ersteren Art. Sobald aber der maximale Gehalt überschritten wird, bilden sich bei fortschreitender Abkühlung Mischungen der zweiten Art, die sich aber nicht als selbständige Tropfen ausscheiden, sondern als *dünne Haut* auf der Oberfläche der zuerst entstandenen Kristalltropfen (Schichtkristalle). Da nun bekanntlich die ganze Struktur eines Kristalltropfens bedingt ist durch die Anordnung der Moleküle auf der Oberfläche, so muß durch diesen Überzug die ganze Struktur der Tropfen geändert werden und damit auch die Lichtbrechung, d. h. die Interferenzfarbe.

Das Schwarzwerden der Tropfen zwischen gekreuzten Nicols tritt vermutlich dann ein, wenn der Überzug so dick geworden ist, daß nicht mehr Kräfte, die sich durch Zusammenwirken der Kräfte beider Substanzen ergeben, sondern lediglich die Kräfte an der Oberfläche der Mischungen zweiter Art maßgebend sind. In der Tat treten Tropfen, welche relativ viel Anisaldazin enthalten, von anfang an als schwarze Tropfen mit hellem Rande auf.

Mit Rücksicht auf die oben erwähnte verminderte Beweglichkeit der Tropfen mit verminderter Doppelbrechung könnte man auch vermuten, daß die Verminderung der Doppelbrechung daher rührt, daß die Tropfen auf einer Seite, d. h. entweder unten oder oben am Glase, adhärieren, also in der unteren bez. oberen Hälfte Parallelrichtung der molekularen Blättchen mit dem Glase eintritt und die Doppelbrechung nur noch durch die andere Hälfte veranlaßt wird. Das Schwarzwerden der Tropfen wäre dann darauf zurückzuführen, daß auch auf der zweiten Seite Benetzung des Glases

Digitized by Google

erfolgt, somit auch die zweite Hälfte des Tropfens einfach brechend wird.

Über ein gewisses Maß darf der Zusatz von Anisaldazin nicht gesteigert werden, da dann die Tröpfchen sehr klein und unregelmäßig werden. Gleichzeitig erfolgt dann eine Ausscheidung von Kristallnadeln, welche darauf hinweist, daß die beiden Stoffe sich überhaupt nicht unverändert mischen, sondern gleichzeitig chemisch aufeinander einwirken.

Karlsruhe, 24. November 1904.

(Eingegangen 26. November 1904.)

Digitized by Google

13. *Über den Zustand der metallischen Lösungen; von J. Bronn.*

Die von Richard Zsigmondy[1]) zum Teil allein, zum Teil mit einigen Mitarbeitern und in Gemeinschaft mit dem Institute Zeiss-Abbe-Schott unternommenen Untersuchungen über Farbenveränderungen der kolloidalen Goldlösungen sind nicht nur geeignet ihren nächstliegenden Zweck — die Klärung der theoretisch wie technisch wichtigen Frage über die Färbung von Gläsern — außerordentlich zu fördern, sondern geben, nach Ansicht des Verfassers, den Schlüssel zum Verständnis einer Reihe von Erscheinungen, die auf einem ganz anderen Gebiete liegen.

W. Weyl[2]) machte gelegentlich seiner Versuche, metallisches Ammonium zu erhalten, die Beobachtung, daß verflüssigtes wasserfreies Ammoniak metallisches Kalium wie Natrium auflöst. Wird über diese Metalle Ammoniakgas in der Kälte oder bei gewöhnlicher Temperatur im Faradayschen Rohr verflüssigt, so beginnen die Metallkügelchen sofort anzuschwellen, zugleich zeigen sich an der Oberfläche der Metallkugeln von innen heraustretende, die Oxydschicht gleichsam durchbrechende kleine silberweiße Kügelchen, die nach und nach die ganze Oberfläche bedecken, dann ein schwach messinggelbes Aussehen annehmen und zuletzt zu einer metallglänzenden kupferroten Flüssigkeit zerfließen. Bei senkrecht auffallendem Licht erscheint die vollkommen undurchsichtige metallglänzende Flüssigkeit intensiv kupferrot, manchmal auch purpurrot, bei sehr schief auffallendem Lichte jedoch messinggelb und ins Grünliche spielend. Schließlich fügt noch Weyl, der diesen Vorgang eingehend schildert, zu, daß sehr dünne, an den Glaswandungen der Röhre adhärierende Schichten beim durchfallenden vollen Tageslichte intensiv blau erscheinen.

1) R. Zsigmondy, Liebigs Ann. **301.** p. 29. 1898; l. c. p. 361; F. Kirchner u. R. Zsigmondy. Ann. d. Phys. **15.** p. 573. 1904.

2) W. Weyl, Pogg. Ann. **121.** p. 601. 1864.

Digitized by Google

Beim Verdunsten oder Reabsorption des Ammoniaks erhält man das vollkommen silberweiße Metall zurück, wodurch die Innenfläche des Glasrohres wie mit einem Silberspiegel überzogen erscheint. Weyl versuchte nun auch andere Metalle im verflüssigten Ammoniak aufzulösen, und da dieses ihm durch direkte Behandlung der Metalle mit dem Lösungsmittel nicht gelang, benutzte er den indirekten Weg der doppelten Umsetzungen. Eine Reihe von Metallchloriden sind im verflüssigten Ammoniak löslich und nun behandelte Weyl[1]) diese Lösungen mit kupferroter Natriumammoniumlösung. Unter Beibehaltung eines starken Metallglanzes ging die kupferrote Farbe der Lösung zuerst ins Rubinrot, dann nach und nach in ein metallglänzendes Tiefblau über. So wurden Lösungen von Baryum, Quecksilber, Kupfer und Zink (bei Zink wurde statt des Chlorides das im verflüssigten Ammoniak ebenfalls lösliche Zinkoxyd genommen) erhalten, die alle im Gegensatz zu den kupferroten Natrium- und Kaliumlösungen tiefblau waren. In der Hoffnung, auf gleichem Wege auch zu metallischem Ammonium zu gelangen, versetzte Weyl das im verflüssigten Ammoniak gelöste Natrium mit Ammoniumchlorid, und in der Tat ging die kupferrote Färbung zuerst in die eine dunkle Bronze über und nahm nach Verlauf einer Stunde unter Beibehaltung von starkem Metallglanz eine stahlblaue Farbe an, die jedoch nach und nach zuerst ihren Metallglanz verlor und dann nach einigen Stunden sich gänzlich entfärbte. Diesen Farbenumschlag in Blau wußte Weyl sich nicht anders als durch die Annahme zu erklären, daß derselbe durch die Entstehung einer neuen Lösung eines Metalles — nämlich des Ammoniums selbst — hervorgerufen worden ist; da aber die Lösung des Ammoniums wahrscheinlich sehr zersetzlich ist, so verschwand mit fortschreitender Zersetzung der Ammoniumlösung die blaue Farbe. Im ganzen spielten sich dabei nach Auffassung von Weyl folgende zwei Reaktionen ab:

$$\text{I.}\quad NH_3Na + NH_4Cl = NaCl + NH_4 + NH_3$$

$$\text{II.}\quad 2NH_4 = 2NH_3 + H_2.$$

In der Tat entwich beim Offnen des Rohres mit der farblosen

1) W. Weyl, Pogg. Ann. **123.** p. 353. 1864.

Digitized by Google

Flüssigkeit eine der Gleichung (II) entsprechende Menge freien Wasserstoffs.

Dieser Auffassung von Weyl widersprach Charles A. Seely[1]), der einen Teil der Versuche von Weyl wiederholt zu haben scheint und auch Lithium mit verflüssigtem Ammoniak behandelte. Nach Seely läßt sich der Farbenumschlag der Lösungen von Rot in Blau auf rein optische Erscheinungen, die mit keinerlei chemischen Vorgängen verknüpft zu sein brauchen, zurückführen und die Alkalimetalle geben mit verflüssigtem Ammoniak ganz gewöhnliche Lösungen, die, wenn konzentriert, im auffallenden Licht rot und im durchfallenden Licht tiefblau erscheinen; bei Verdünnung der Lösung tritt ein Farbenumschlag in Blau ein. Seely konnte sich berechtigt sehen, diese Behauptung aufzustellen, da Weyl tatsächlich die Entstehung der blauen Färbung nur bei der, wenn auch unbeabsichtigten, Verdünnung der ursprünglichen kupferroten Lösung beobachtete und beiden — Weyl wie Seely — jeder Grund zur Annahme fehlte, daß da die Verdünnung nicht mit reinen Lösungsmitteln, sondern in Gegenwart von Elektrolyten stattfand, in diesen letzteren die Ursache des Farbenumschlages zu suchen war.

Ob Seely wirkliche Verdünnungsversuche mit verflüssigtem Ammoniak durchgeführt hat, erscheint sehr fraglich; vielmehr ist Grund vorhanden, anzunehmen, daß Seely seinen ganzen Beweis auf einen Vergleich dieser Metalllösungen mit Lösungen der im trocknen oder kristallisierten Zustande ebenfalls metallglänzenden Farbstoffe, wie z. B. Anilinfarben, Berliner Blau, Indigokarmin etc. aufbaute und die Wirkung der Verdünnung nur an einer alkoholischen Lösung von Anilinblau, welche im konzentrierten Zustande rot, bei Verdünnung mit Alkohol aber blau gefärbt war, beobachtete.

Die späteren Arbeiten[2]) von Moissan (mit Calcium,

1) Ch. A. Seely, Chemical News **23.** p. 169. 1871 und **24.** p. 223. 1871.

2) Von einem genauen Literaturnachweis muß hier wegen dessen Ausdehnung Abstand genommen werden und diesbezüglich auf eine unter der Presse im Verlage von Jul. Springer sich befindende Schrift des Verfassers „Verflüssigtes Ammoniak als Lösungsmittel" verwiesen werden. Hier sei nur erwähnt, daß die Arbeiten der hier in Betracht kommenden

Digitized by Google

Lithium, Caesium und Rubidium), sowie von Guntz und Mentrel (mit Baryum) zeigten, daß wasserfreies verflüssigtes Ammoniak auch mit diesen Metallen ausnahmslos tiefrote (mordoré = goldkäferfarbige) Lösungen gibt. Der scheinbare Widerspruch zwischen diesen einwandsfreien Beobachtungen und denjenigen von Weyl, dem die Lösung von Baryum im verflüssigten Ammoniak blau erschien, läßt sich nun auf Grund der Beobachtungen von Zsigmondy[1]), daß auch bei roten kolloidalen Goldlösungen ein Zusatz von Chlornatrium oder von anderen Elektrolyten genügt, um den Farbenumschlag ins Blau zu bewirken, ungezwungen erklären: Weyl erhielt nämlich seine blauen Lösungen stets bei Vorhandensein oder unter gleichzeitiger Bildung von Elektrolyten wie Natriumchlorid oder (bei Versuchen mit Zink) Natriumoxyd.

Über die Frage, ob die Metalle im verflüssigten Ammoniak als solche sich darin gelöst befinden oder ob sie nicht vielmehr mit dem Lösungsmittel wahre chemische Verbindungen von der Zusammensetzung $(NH_3Na)_2$ bez. $Ca(NH_3)_4$, die im überschüssigen verflüssigten Ammoniak gelöst bleiben, eingehen, wurde namentlich seitens Joannis viel gearbeitet. Die französischen Chemiker stimmen mit Weyl in der Meinung überein, daß es sich hier um wahre Metallammoniumverbindungen handelt, die Physikochemiker (Bakhuis-Roozeboom, Franklin und Kraus) neigen mehr zur Auffassung von Seely von einfachen Lösungen der im übrigen unverändert gebliebenen Metalle. Diese Frage kann aber bei Erörterung über den Zustand der metallischen Lösungen deshalb übergangen werden, weil es verhältnismäßig von geringem Belang ist, ob man mit ammoniakalischen Lösungen der einfachen Metalle (K, Na, Ba etc.) oder mit gleichen Lösungen „zusammengesetzter" Radikale $(NH_3K)_2$, $(NH_3Na)_2$, $(NH_3)_6Ba$ etc., deren Metallcharakter und Metalleigenschaften von keiner Seite in Abrede gestellt werden, zu rechnen hat.

Durch die dem Verfasser als zutreffend erscheinende An-

---

französischen Forscher (Joannis, Moissan, Guntz, Mentrel, Ascoli u. a.) in den letzten 15 Jahrgängen des Compte Rendu de l'académie und die zahlreichen Arbeiten von Franklin und Kraus im American Chemical Journal, mit 1898 beginnend, erschienen sind.

1) R. Zsigmondy, Liebigs Ann. 301. p. 29. 1898.

Digitized by Google

nahme, daß die Metalle oder die Metallammoniumverbindungen durch verflüssigtes Ammoniak in den kolloidalen Zustand übergeführt werden, wird nicht nur der Farbenumschlag und das Verhalten der Lösungen gegen Elektrolyte, sondern auch ihr Verhalten dem elektrischen Strom gegenüber, das bis jetzt als eine Art Unikum betrachtet wurde, aufgeklärt.

Cady[1]), welcher der erste war, der sich mit der elektrischen Leitfähigkeit des verflüssigten Ammoniaks sowie der darin gelösten Salze und Metalle befaßte, machte die überraschende Wahrnehmung, daß während dem die Leitfähigkeit der im verflüssigten Ammoniak aufgelösten Salze keinerlei Anomalien bot, die Lösungen der Metalle sich dem elektrischen Strom gegenüber ganz wie metallische Leiter verhielten: sie zeigten sehr hohe molekulare Leitfähigkeit, die mit wachsender Konzentration zunahm, und wiesen während des Stromdurchganges keinerlei Polarisationserscheinungen auf; der Temperaturkoeffizient der elektrischen Leitfähigkeit erwies sich jedoch als ein positiver. Diese Versuche wurden dann unter weitgehender Verfeinerung der Versuchsanordnung von Franklin und Kraus[2]) mehrmals wiederholt, wobei die von Cady gefundenen mehr qualitativen Ergebnisse bestätigt und mit viel größerer Genauigkeit bestimmt wurden. Wie die Letztgenannten noch besonders hervorheben, sind während des Stromdurchganges durch die Lösung von Natrium im verflüssigten Ammoniak keinerlei Veränderungen wahrzunehmen. Nur wenn man mit verdünnten Lösungen arbeitet, beobachtet man die Bildung von blauen Wolken um die Elektroden herum. Nach der vorläufigen Mitteilung von Ascoli[3]) über elektrische Osmose im verflüssigten Ammoniak wandert die blaue Flüssigkeit durch eine Scheidewand aus poröser Tonerde im Sinne des Stromes. In diesem Verhalten besteht, soweit bis jetzt festgestellt werden konnte, der einzige bis jetzt beobachtete, aber wahrscheinlich auch bloß scheinbare Unterschied zwischen dem Verhalten der ammoniakalischen Lösungen

1) W. G. Cady, Journ. of Physical Chemistry **1.** p. 707. 1897; vgl. außerdem F. Frenzel, Zeitschr. f. Elektrochem. **6.** p. 477. 1900.

2) E. C. Franklin u. C. A. Kraus, Amer. Chem. Journ. **23.** p. 306. 1900 und **24.** p. 83. 1900.

3) M. Ascoli, Zeitschr. f. Elektrochem. **10.** p. 94. 1904.

Digitized by Google

der Metalle und demjenigen der wässerigen Goldlösungen, in denen nach Zsigmondy beim Stromdurchgang das Gold in Form von schwarzem Pulver mit der negativen Elektrizität wandert und sich an der positiven Elektrode absetzt. Dieser Unterschied ist nach der Auffassung des Verfassers nur ein scheinbarer. Wie aus allen Beobachtungen hervorgeht, findet die Blaufärbung der Metallammoniumlösungen nur während der Verdünnung der Lösung oder dann statt, wenn ein Teil des gelösten Metalles aus irgendeinem Grunde aus der Lösung auszuscheiden beginnt; wenn also während des Stromdurchganges in den Versuchen von Ascoli die Umgebung der negativen Elektrode blau wurde, so beweist dies, daß eine Abwanderung der Natriumteilchen von der negativen zur positiven Elektrode stattfindet — genau wie in dem von Zsigmondy bei Goldlösungen beobachteten Vorgange. Im übrigen ist die Richtung der Wanderung insofern von geringem Belang, als die „gelösten" Kolloide, wie bereits Bredig und andere[1]) gezeigt haben, *mit* einem elektrischen Potentialgefälle oder *gegen* dasselbe wandern.

Das oben Ausgeführte berechtigt zu der Annahme, daß die Lösungen der Metalle im verflüssigten Ammoniak gewissermaßen als vollkommene (ideale) kolloidale Lösungen zu betrachten sind, da sie nicht nur gegen chemische Einflüsse viel beständiger als die bis jetzt bekannten kolloidalen Lösungen sind, sondern auch bei der Elektrolyse wohl einen Farbenumschlag, aber keine Zersetzung erfahren. Auch die metallische Leitfähigkeit dieser Lösungen im verflüssigten Ammoniak wird durch den kolloidalen Zustand bedingt.

Als recht beachtenswert verdient noch der Umstand hervorgehoben zu werden, daß wie die einen so die anderen dieser Lösungen das gleiche Verhalten gegen auffallendes Licht — unabhängig von der Natur und Spektrum des aufgelösten Bestandteiles — aufweisen: Kalium, Natrium, Caesium, Lithium, Rubidium, Calcium, Baryum in einem Falle und Gold im anderen Falle ergeben das gleiche Farbenspiel.

Berlin-Wilmersdorf, Dezember 1904.

1) G. Bredig, „Anorganische Fermente". Leipzig 1901. p. 12.

(Eingegangen 9. Dezember 1904.)

Digitized by Google

14. *Zur Frage: Was bleibt in einem permanenten Magneten konstant?*

von R. Gans und R. H. Weber.

Diese Frage ist in neuerer Zeit wiederholt behandelt[1]) worden mit sehr verschiedenem Resultat. Sie bietet für die Technik ein gewisses Interesse und es ist deshalb von Wichtigkeit, sie theoretisch und experimentell klarzulegen.

Im allgemeinsten Falle bleibt selbstverständlich in einem permanenten Magneten nichts konstant, denn durch Magnetisieren und Entmagnetisieren lassen sich alle magnetischen Größen, selbst die Permeabilität, verändern.

Wir beschränken uns deshalb auf so kleine Feldänderungen, daß man von der Hysteresis absehen kann, und fragen also: Was bleibt in einem permanenten Magneten konstant, wenn der magnetische Widerstand im Bereiche seines Feldes (und damit das Feld selbst) verändert wird?

1. Allgemeine Definitionen.

Den magnetischen Widerstand w_m definieren wir analog dem elektrischen in bekannter Weise. Ist l die Länge einer Kraftröhre im Innern eines Mediums D von der Permeabilität μ, q der laufende Querschnitt, ds ein Längenelement der Kraftröhre, so ist der Widerstand des Volumens unseres Mediums D, das von dieser Kraftröhre erfüllt ist:

$$w_m = \int_l \frac{ds}{\mu q}. \tag{1}$$

1) F. Emde, Elektrotechn. Zeitschr. **24.** p. 949. 1903; H. Weichsel, l. c. **25.** p. 34. 1904; R. Hiecke, l. c. p. 35 u. p. 205; M. Korndörfer, l. c. p. 101; J. Busch, l. c. p. 118 u. p. 809; H. Eichel, Hallenser Dissertation 1903.

Digitized by Google

Der Widerstand für mehrere Kraftröhren, und damit für einen von Kraftlinien erfüllten Raum, setzt sich aus diesen Elementarwiderständen ebenso zusammen wie der elektrische Widerstand. Es ist also zur Kenntnis des Widerstandes die Kenntnis des Verlaufes der Kraftlinien erforderlich. Einfach wird der Ausdruck nur, wenn ein homogenes Magnetfeld einen zylindrischen Raum parallel der Achse durchsetzt. Es ist dann

$$w_m = \frac{l}{\mu \cdot q},$$

wenn q den Querschnitt des Zylinders, l seine Länge bedeutet.

O. Heaviside[1]) hat zur Darstellung der Vorgänge in permanenten Magneten eine konstante eingeprägte magnetische Kraft herangezogen. E. Cohn[2]) hat die wahre Magnetisierung, d. h. das magnetische Moment der Volumeneinheit als konstant gewählt. Daß diese beiden Annahmen auf dasselbe herauskommen, haben Abraham und Föppl[3]) vor kurzem erwähnt.

Unter der wahren Magnetisierung verstehen wir das magnetische Moment der Volumeneinheit, wenn der Magnet sich mit seinem Felde im Vakuum befindet. Darüber lagert sich die induzierte Magnetisierung, die auftritt, wenn die Permeabilität in der Umgebung sich ändert.

Die Magnetisierung J steht mit dem magnetischen Moment K in der Relation:

$$K_x = \int_\tau J_x \, d\tau.^4)$$

Es ist also J ein Vektor, den wir uns, wie die Kraftlinien, durch Magnetisierungslinien dargestellt denken können. Im Innern eines Magneten verlaufen diese Linien im großen Ganzen vom negativen Pol zum positiven. Im Außenraum gibt es keine Magnetisierungslinien.

1) Vgl. z. B. H. A. Lorentz, Math. Enc. 5, 2. Heft 1. p. 101.

2) E. Cohn, Das elektromagnetische Feld. Leipzig 1900.

3) M. Abraham u. A. Föppl, Theorie der Elektrizität 1. p. 389. 1904.

4) E. Cohn, l. c. p. 185.

Digitized by Google

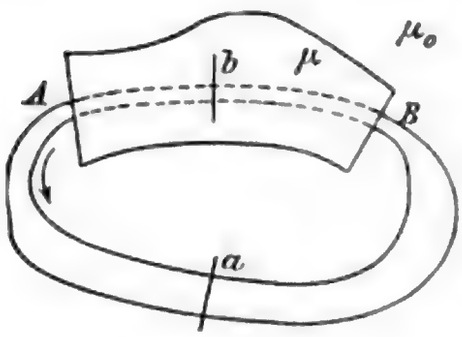
Wir wollen weiter einen Vektor

$$B = \mu \mathsf{M} + J \tag{2}$$

definieren, die „Induktion". Dieser Vektor ist überall im Raume vorhanden. Er geht im Außenraume von selbst in die magnetische Polarisation $\mu \mathsf{M}$ über; die Induktionslinien gehen im Außenraum also in die Kraftlinien über. Die Induktionslinien sind geschlossene Kurven, wie die Strömungslinien eines elektrischen Stromes.

2. Magnetomotorische Kraft eines Stahlmagneten.

Wir denken uns eine Induktionsröhre $A\,a\,B$ und definieren die magnetomotorische Kraft E_m dadurch, daß der Induktionsfluß an einer beliebigen Stelle a, d. h. die Anzahl Induktionslinien (B), die den Querschnitt hier durchsetzen, gegeben sein soll durch:



$$q_a B = \frac{E_m}{w_i + w_a}, \tag{3}$$

worin w_a der Widerstand der Kraftröhre $A\,a\,B$ nach (1) ist. Es soll ebenso

$$w_i = \int_B^A \frac{d\,s}{q\,\mu}$$

den inneren Widerstand bezeichnen. q ist der laufende Querschnitt dieser Röhre, die als unendlich dünn zu betrachten ist. Also wird

$$q_a B = \frac{E_m}{\int_A^a \frac{d\,s}{q\,\mu_0} + \int_B^b \frac{d\,s}{q\,\mu}} = \frac{E_m}{w_i + w_a}.$$

$q.B$ ist aber eine Konstante über die ganze Länge der Induktionsröhre, somit folgt:

$$E_m = \int_A^B \frac{B}{\mu_0}\,d\,s + \int_B^A \frac{B}{\mu}\,d\,s$$

Digitized by Google

oder

$$E_m = \int_0 \frac{B}{\mu} ds \text{ (zu integrieren über eine geschlossene } B\text{-Linie)}$$

$$(4) \qquad = \int_0 \mathsf{M}_s ds + \int_B^A \frac{J_s}{\mu} ds,$$

denn außerhalb des Magneten ist $J = 0$.

Das erste Integral verschwindet, wenn keine Ströme die Kraftröhre durchsetzen. Es ist somit

$$E_m = \int_B^A \frac{J_s}{\mu} ds,$$

$$q_a \mu_0 \mathsf{M}_a = \frac{\int_B^A \frac{J_s}{\mu} ds}{w_i + w_a}.$$

Man erkennt in unserer Definition der magnetomotorischen Kraft (3) die Analogie mit der elektromotorischen Kraft E. Es ist

$$(5) \qquad E = \int_0 (\mathsf{E}_s - K_s) ds,$$

worin K nur an den Stellen auftritt, wo irgendwelche Inhomogenität vorliegt. Es ist $\int \mathsf{E}_s ds = 0$, wenn kein veränderliches Magnetfeld die Kurve s durchsetzt. Dann ist also

$$E = -\int_0 K_s ds.$$

Es folgt aus unseren Darlegungen: *Wenn die Permeabilität des Stahlmagneten bei den vorgenommenen Veränderungen des äußeren Widerstandes als konstant angesehen werden darf, so bedingt die Konstanz der Magnetisierung die Konstanz der magnetomotorischen Kraft.*

Würde anstatt (2) die Gleichung

$$(2') \qquad B = \mu(\mathsf{M} + J)$$

gelten, und die eingeprägte Kraft J konstant sein, so wäre

Digitized by Google

also in unseren Ausführungen überall μJ anstatt J zu setzen. Dann würde die Konstanz der magnetomotorischen Kraft auch bei Veränderlichkeit von μ gelten.

3. Permanenter Magnetismus und die Maxwellschen Gleichungen.

Kurz zusammenfassen läßt sich das Vorige in den beiden Maxwellschen Gleichungen

$$c \,.\, \mathrm{rot}\, \mathsf{M} = \frac{\partial D}{\partial t} + \Lambda. \tag{6}$$

$$-c \,.\, \mathrm{rot}\, \mathsf{E} = \frac{\partial B}{\partial t}. \tag{7}$$

Hierin ist

$$\Lambda = \lambda (\mathsf{E} - K) \quad (\text{vgl. } (5)), \tag{8}$$

$$B = \mu \mathsf{M} + J \quad (\text{vgl. } (2)) \tag{9}$$

oder

$$B = \mu (\mathsf{M} + J) \quad (\text{vgl. } (2')), \tag{9'}$$

$$D = \varepsilon (\mathsf{E} - K). \tag{10}$$

Genau so, wie sich aus (6) und (8) für stationäre Ströme das Ohmsche Gesetz ergibt[1]), so ergibt sich dasselbe von uns abgeleitete Analogon (Gleichung (3) und (4)) aus (7) und (9) bez. (9').

4. Gibt es wahren Magnetismus?

Nach Drude[2]) und anderen gibt es keinen wahren Magnetismus, während Cohn[3]) seine Einführung für zulässig und zweckmäßig erklärt. H. A. Lorentz[4]) weist darauf hin, daß beide Annahmen identisch sind und sich nur formal unterscheiden.

Wir können nämlich M und E auf den linken Seiten von (6) und (7) durch (9') und (10) eliminieren und erhalten

$$c \,.\, \mathrm{rot} \left(\frac{B}{\mu} - J \right) = \frac{\partial D}{\partial t} + \Lambda, \tag{6'}$$

$$-c \,.\, \mathrm{rot} \left(\frac{D}{\varepsilon} + K \right) = \frac{\partial B}{\partial t}. \tag{7'}$$

1) Vgl. E. Cohn, l. c. p. 138.
2) P. Drude, Physik des Äthers, p. 52. Stuttgart 1899.
3) E. Cohn, l. c., Einleitung.
4) H. A. Lorentz, l. c. p. 101.

Digitized by Google

In (6') brauchen wir nur B durch $\mu \mathsf{M}'$ zu ersetzen, so haben wir

$$c \,.\, \mathrm{rot}\,(\mathsf{M}' - J) = \frac{\partial D}{\partial t} + A. \tag{6''}$$

Hier wäre jetzt $\mu \mathsf{M}'$ quellenfrei, dafür ist das Linienintegral $\int_0 \mathsf{M}_s' \, ds$ nicht mehr Null, sondern gleich $\int_0 J_s \, ds$, konstant für einen permanenten Magneten. Diese Darstellung ist auch bei „Abraham und Föppl“ gewählt. Dort ist die eingeprägte Kraft $-J$ mit $\mathfrak{H}_e$ bezeichnet.

Die Analogie zwischen magnetomotorischer und elektromotorischer Kraft tritt in den Maxwellschen Gleichungen deutlich hervor. Physikalisch streng ist sie jedoch nicht. Die Größe K existiert nur an Stellen irgendwelcher Inhomogenität. Ein entsprechendes Glied beim Magnetismus ist unbekannt. Dafür tritt das Glied $-J/\mu$ bez. $-J$ auf, zu dem wir ein strenges Analogon im elektrischen Felde definieren könnten, die „Elektrisierung“. Wir könnten dann entsprechend den Folgerungen dieses Abschnittes über den wahren Magnetismus den Schluß ziehen: Es gibt keine wahre Elektrizität.

Die Einführung der Elektrisierung geschieht nicht, weil im elektrischen Felde die Bedingung $\Sigma e = 0$ für jedes Volumenelement nicht vorliegt, deren Analogon beim Magnetismus die Einführung der Magnetisierung wünschenswert macht.

Tübingen, im Oktober 1904.

(Eingegangen 18. Dezember 1904.)

Digitized by Google

15. *Experimentaluntersuchungen zur Frage: Was bleibt in einem permanenten Magneten konstant?* von *R. H. Weber.*

Um zu entscheiden, inwieweit in der Gleichung (3) die magnetomotorische Kraft als konstant angesehen werden darf, ist es zweckmäßig, einen geschlossenen magnetischen Kreis herzustellen derart, daß die Kraftlinien bez. Induktionslinien Kreislinien sind, die einen ringförmigen Raum mit konstanter Dichte erfüllen. Befindet sich in diesem Ring ein Spalt, der so eng gegen den Querschnitt ist, daß er die Kraftlinienbahn nicht stört, und nennen wir w_a den Widerstand dieses Spaltes, so ist

$$w_a = c \,.\, l,$$

wenn l die Breite des Spaltes ist. Ist s ein dem Magnetfeld in diesem Spalt proportionaler Ausschlag eines Meßapparates, so wird

$$s = \frac{C}{a \,.\, w_i + l}, \tag{1}$$

wenn wir die magnetomotorische Kraft als konstant ansehen dürfen.

Magnetischer Kreis. Um den magnetischen Kreis zu realisieren, habe ich einen halbkreisförmigen Magneten aus Remystahl [1]) verwandt, an den sich zwei viertelkreisförmige Eisenstücke gleichen Durchmessers anschlossen. Es entstand so ein Ring, dessen Achse einen Kreis von 14 cm bildete. Der Durchmesser des Ringquerschnittes betrug 3 cm.

Die beiden viertelkreisförmigen Eisenstücke (Polschuhe) ließen einen Spalt von 2 mm, den „Meßspalt“ zwischen sich offen. Sie ruhten auf einem 28 cm hohen Holzrahmen, der auf einem eisernen Schlitten befestigt war. Der Stahlhalbkreis ruhte auf einem ebensolchen Rahmen und Schlitten. Die Schlitten liefen — letzterer mit Mikrometerschraube verschieb-

1) Aus der Fabrik von H. Remy in Hagen.

Digitized by Google

bar — auf zwei Stahlschienen. Durch Verschieben der Schlitten konnte der Stahlmagnet von den beiden Polschuhen entfernt werden, so daß zwei variable Spalte entstanden. Bei den ersten Versuchen wurde die Breite dieser Spalte durch abgeschliffene und gut ausgemessene Messingplatten von ca. 0,5; 1,0; 1,5; 2,0 mm Dicke variiert, oder durch 1, 2 und 3 aufeinander gelegte Objektträger von je 0,5 mm Dicke. Natürlich befand sich in beiden Spalten jeweils die gleiche Zwischenlage. Der Meßspalt blieb unverändert. Der Halbkreismagnet sowohl als die zwei Polschuhe waren zwecks Magnetisierung mit einer einfachen Lage von Draht umwickelt. Während der Magnetisierung war der ganze Eisenkern nach Möglichkeit geschlossen, die Windungen hintereinander geschaltet, so daß das magnetisierende Feld ringförmig war. Dadurch sollte eine Streuung durch ungleichförmige Magnetisierung vermieden werden.

Das Feld im Meßspalt betrug nach einer ungefähren Messung bei geschlossenen variablen Spalten etwa 25 Einh. Die Magnetisierung war demnach weit von der Sättigung entfernt. In nächster Nachbarschaft des Meßspaltes betrug das Feld infolge der Streuung nur noch etwa 3 Proz. von dem im Spalt. Durch diese Streuung wird jeweils ein unvermeidlicher Fehler hervorgebracht, der jedoch nach diesen Angaben jedenfalls keine die Tatsachen überdeckende Wirkung ausüben kann.

Das Feld im Meßspalt wurde auf dynamischem Wege mittels einer kleinen Spule gemessen, deren Induktionsströme mit einem ballistischen Galvanometer gemessen wurden.

Herstellung der Meßspulen.

Um den Spalt, in dem das Feld gemessen werden sollte, möglichst klein machen zu können, war es nötig, möglichst schmale Spulen bei großer Windungszahl herzustellen. Es mußte also von Wandungen, die die Spulenwindungen festhielten, abgesehen werden. Zu diesem Zweck wurden die Spulen folgendermaßen hergestellt.

Ein rundes Hartgummischeibchen von 15 mm Durchmesser und 1,2 mm Dicke wurde zwischen zwei quadratische Glasplatten von 25 mm Seitenlänge mit möglichst wenig Kolophoniumkitt gekittet, so daß eine schmale Spule entstand, die mit 200 Windungen eines 0,01 mm dicken, fleischfarben um-

sponnenen Drahtes (grüner ist eisenhaltig) bewickelt wurde. Der Anfang des Drahtes wurde wiederholt durch die späteren Windungen überwickelt, um ihm Halt zu verleihen. Ebenso wurde für eine Sicherung des Endes durch Überwickeln gesorgt. Ein zur Feder zusammengebogener Blechstreifen schützte darauf die beiden Glasplatten vor dem Losgehen bei den folgenden Vorgängen.

In eine Art weiten und dickwandigen Probierglases wurde einige Zentimeter hoch Paraffin flüssig eingefüllt, erstarren lassen, und darauf die Spule gelegt. Dieses Probierglas konnte an eine Luftpumpe mittels Schliff angesetzt werden. Es wurde bis auf einige Millimeter evakuiert, und dann das Paraffin durch Erwärmen von außen wieder geschmolzen. (Es ist dabei nötig, durch mehrere Asbestblätter den Schliff vor dem Erwärmen zu schützen.) Die Spirale sinkt in das Paraffin ein. Die Luft wird zutreten gelassen, und so durchtränkt sich die Spirale unter dem Luftdruck gründlich mit Paraffin. Aus dem noch flüsssigen Paraffin wird die Spirale herausgenommen, und die Glasplatten lassen sich, solange sie noch warm sind, leicht abstreifen. Man hat so eine sehr widerstandsfähige Spirale von 25 mm äußerem, 15 mm innerem Durchmesser, 1,2 mm Dicke, 200 Windungen und von ca. 27 Ohm Widerstand. Sie wird zum weiteren Schutze in eine 25 mm weite runde Ausbohrung einer 1,2 mm dicken rechteckigen Hartgummiplatte mit Paraffin eingefügt.

Die Meßvorrichtung.

Zwei Meßspulen waren in vertikaler Lage an den Enden eines zweiarmigen Hebels aus Messing befestigt, der sehr sorgfältig gearbeitet unverrückbar, also ohne Spielraum um eine horizontale Achse drehbar war. Der Abstand der Spulen von der Drehachse betrug 25 cm. Die beiden Spulen waren hintereinander geschaltet und mit einem als ballistisches Instrument verwandten Du Bois-Rubensschen Galvanometer verbunden (größtes Magnetsystem, Schwingungsdauer ca. 14 Sek., vier Galvanometerrollen à 20 Ohm paarweise hinter- und nebeneinander geschaltet). Die Ebene, in der die Drehung des Meßapparates erfolgte, war parallel mit der Nordsüdrichtung, um Störungen durch das Erdfeld auszuschließen.

Digitized by Google

Die eine der beiden Spulen ruhte in dem Meßspalt auf der Holzunterlage der Polschuhe, so daß sie sich etwa in der Mitte dieses Spaltes befand. Durch Drehung des Hebels konnte sie aus dem Spalte herausgeschleudert werden. Die andere Spule diente dazu, eventuell das Feld des magnetischen Kreises bei einer bestimmten Stellung der variablen Spalten mit Hilfe eines anderen Magneten zu kompensieren, um so nur Differenzen von Feldern zu messen. Vorerst wurde von dieser Spule kein Gebrauch gemacht.

Die Empfindlichkeit dieser Meßvorrichtung betrug etwa 20 Skt. Ausschlag pro Einheit des magnetischen Feldes, wobei Bruchteile von 1 Skt. noch gut ablesbar sind.

Beobachtungen.

I. Objektträger als Zwischenlage in den veränderlichen Spalten.

	$l =$	$s =$
a	0	507,0
b	1,16	437,8
c	2,34	393,4
d	3,495	363,7

l bedeutet hierin die Summe der Dicken beider Spalte während einer Messung. s ist der Mittelwert aus vier bis fünf Ablesungen der Ausschläge, die im Maximum um 0,3 Proz. voneinander abwichen. Nach Gleichung (1) ergibt die Elimination der unbekannten Konstanten aus drei Messungen:

$$s_1 = \frac{l_3 - l_2}{\frac{l_3 - l_1}{s_2} - \frac{l_2 - l_1}{s_3}}.$$

Danach ist die folgende Tabelle zusammengestellt:

aus	berechnet	statt	Differenz	Fehler in Proz.	Feldänderung in Proz.
a, *b*, *c*	$s_a = 492{,}7$	$s_a = 507{,}0$	14,3	−2,82	26
b, *c*, *d*	$s_b = 429{,}1$	$s_b = 437{,}8$	8,7	−1,99	20

Der Fehler bedeutet die Abweichung des berechneten Wertes von dem gefundenen in Prozenten des letzteren. Die

Digitized by Google

letzte Kolumne enthält die prozentische Zunahme des Feldes während der drei angewandten Beobachtungen gegen das kleinste, also $\frac{s_3 - s_1}{s_3} 100$. Die erste Kolumne (z. B. *a*, *b*, *c*) gibt die drei Beobachtungen an, aus denen die Resultate der folgenden gezogen sind.

II. Messingplatten als Zwischenlage.

	$l =$	s'	s''	s Mittel
a	0	509,6	507,0	508,3
b	1,000	445,7	444,0	444,8
c	2,100	403,4	401,3	402,4
d	3,090	374,4	373,8	374,1
e	3,980	354,0	354,0	354,0

l und s bedeuten wieder dasselbe, wie in Tab. I. Die Dicke l der beiden Spalten ist in der letzten Dezimalen um etwa zwei Einheiten unsicher. Die Kolumnen $s' s''$ sind zwei voneinander unabhängige Beobachtungsreihen, die erste mit zunehmenden, die zweite mit abnehmenden Spaltbreiten aufgenommen. Jeder der in diesen beiden Kolumnen enthaltenen Werte ist wieder der Mittelwert aus etwa vier Beobachtungen, die untereinander nur um wenige Promille abweichen. Die entsprechenden Werte dieser Kolumnen zeigen eine so gute Übereinstimmung, daß es überflüssig ist, die Resultate aus jeder einzelnen Kolumne zu berechnen. Ich habe daher gleich die den Mittelwerten s entsprechenden Werte benutzt.

aus	berechnet	statt	Differenz	Fehler in Proz.	Feld-änderung in Proz.
a, *c*, *e*	$s_a = 474{,}6$	508,3	33,7	−6,62	43,6
a, *b*, *c*	$s_a = 491{,}9$	508,3	16,4	−3,22	26,3
b, *c*, *d*	$s_b = 439{,}1$	444,8	5,7	−1,28	18,9
c, *d*, *e*	$s_c = 399{,}5$	402,4	2,9	−0,72	13,7

Die auftretenden Fehler in allen drei Beobachtungsreihen sind zwar bei kleinen Feldänderungen klein, aber in allen Fällen größer als es der Genauigkeit der Messung entspricht.

Digitized by Google

Auch der regelmäßige Gang der Fehler mit abnehmender Feldänderung zeigt, daß es sich hier um eine prinzipielle Abweichung, nicht um Beobachtungsfehler handelt. Es zeigt sich also: Das Feld nimmt bei Vermehrung des magnetischen Widerstandes stärker ab, als es nach Gleichung (1) zu erwarten wäre.

Folgende Möglichkeiten können dies Verhalten erklären:

1. Die durch Spaltvergrößerung hervorgerufene Vermehrung der Streuung würde einen Fehler im gleichen Sinne bedingen. Sicherlich trägt sie einen Teil zu diesem Fehler bei.

2. Wir haben die Abhängigkeit des inneren Widerstandes im Magneten von der Feldstärke — infolge veränderlichen Wertes von μ — nicht berücksichtigt. Der der Polschuhe kommt kaum in Betracht.

3. Die magnetomotorische Kraft ist nicht streng als konstant anzusehen.

Sicherlich aber können wir den Schluß ziehen, daß die magnetomotorische Kraft bei kleinen Widerstandsänderungen als konstant anzusehen ist. Wenn mit der Widerstandsänderung eine Feldänderung von 15 Proz. oder weniger verbunden ist, so beträgt die Abweichung der magnetomotorischen Kraft jedenfalls noch nicht 1 Proz. Kommt es auf geringere Genauigkeit an, so dürfen wir auch noch weiter mit der Widerstandsänderung gehen. Ob Gleichung (1) bei Berücksichtigung der Streuung und des inneren Widerstandes dann auch noch gilt, ist möglich, aber durch unsere Beobachtungen nicht bewiesen.

Keinesfalls gilt die Konstanz des äußeren Kraftlinienflusses, d. h. der Gesamtzahl aller im Außenraum verlaufenden Kraftlinien (Linien μM), wie sie H. Eichel[1]) vermutet. Wenigstens ist bei ungesättigten Magneten diese Konstanz unzutreffend. Sie würde eine Konstanz des Feldes im Meßspalt bedingen.

Der gesamte Kraftlinienfluß, d. h. die Zahl aller, auch im Innenraum verlaufenden μM-Linien dagegen ist der Theorie nach konstant, wenn die Magnetisierung J konstant ist, nicht aber, wenn die eingeprägte Kraft J/μ konstant ist.

---

1) H. Eichel, Was bleibt in einem permanenten Magneten permanent? Halle-Wittenberger Dissertation 1903.

Digitized by Google

III. Messingplatten als Zwischenlage. Meßspalt 2,5 mm weit.

	l =	s =
a	0	465,1
b	1,000	410,2
c	2,100	369,9
d	3,090	344,9
e	3,980	325,7

aus	berechnet	statt	Differenz	Fehler in Proz.	Feldänderung in Proz.
a, *c*, *e*	$s_a = 435{,}6$	465,1	29,5	−6,3	42,8
a, *b*, *c*	$s_a = 455{,}3$	465,1	9,8	−2,1	25,7
b, *c*, *d*	$s_b = 402{,}5$	410,2	8,1	−2,0	18,9
c, *d*, *e*	$s_c = 368{,}9$	369,9	1,0	−0,3	13,6

IV. Messingplatten als Zwischenlage. Meßspalt 4,5 mm breit.

	l =	s =
a	0	304,5
b	1,000	270,3
c	2,100	245,9
d	3,090	228,6
e	3,980	215,8

Die s sind hier Mittelwerte aus einer größeren Anzahl von Beobachtungen (etwa 8).

aus	berechnet	statt	Differenz	Fehler in Proz.	Feldänderung in Proz.
a, *c*, *e*	$s_a = 291{,}1$	304,5	13,4	−4,4	41,1
a, *b*, *c*	$s_a = 297{,}1$	304,5	7,4	−2,4	23,8
b, *c*, *d*	$s_b = 268{,}3$	270,3	2,0	−0,7	18,2
c, *d*, *e*	$s_c = 244{,}7$	245,9	1,2	−0,5	14,0

Die Reihen III und IV bestätigen die Resultate von I und II. In Reihe IV war der Meßspalt vergrößert, um den Einfluß von w_i noch mehr zu unterdrücken. Das hätte auch durch Vergrößerung der variabeln Spalte geschehen können,

Digitized by Google

doch ist anzunehmen, daß beim Meßspalt, der ganz im weichen Eisen liegt, die Streuung keine so beträchtliche Änderung erleidet.

Um mit noch kleineren Feldänderungen zu arbeiten, wurde die Mikrometerschraube in Anwendung gebracht. Die Spaltänderung jeden Spaltes betrug je 0,2 mm, beginnend von 1 mm. Der Magnet und die Polschuhe wurden besonders fest montiert, um Verschiebung durch magnetische Kräfte zu vermeiden.

V. Mikrometerverstellung.

	$l =$	$s =$	$s' =$
a	2,0 mm	368,9	7,3
b	2,4	356,8	22,1
c	2,8	345,8	37,3
d	3,2	336,9	50,5
e	3,6	327,4	64,0
f	4,0	318,4	76,9

s bedeutet die Werte wie bisher. Diese Daten wurden nur benutzt, um die Feldänderung zu berechnen. s' sind die bei Kompensation des Ausgangsfeldes und stärkerer Astasierung des Galvanometers sich ergebenden Werte. Abgesehen von der veränderten Empfindlichkeit würde $s = a - s_1$ sein.

Die Kompensation des Ausgangsfeldes wurde mit der zweiten am Doppelhebel befestigten Spule erzielt, die der ersten parallel geschaltet war. Während sich die erste in dem Meßspalt befand, befand sich die Kompensationsspule in dem etwa 1 cm weiten Spalte eines kleineren Ringmagneten. Das stärkste im Meßspalt auftretende Feld war etwas überkompensiert. Es zeigte sich nämlich, wenn eines der Felder des Meßmagneten das des Kompensationsmagneten überwog, daß infolge der Inhomogenität des Kompensationsfeldes dieses zuerst zu wirken anfing, dann erst das homogenere des Meßspaltes. Dadurch ergab das Galvanometer zuerst einen Ruck nach der entgegengesetzten Seite, als der Ausschlag schließlich erfolgte. Das konnte zu Fehlern führen, da die Geschwindigkeit, mit der die Spulen sich bewegen, dann einen Einfluß hat.

Die Gleichung (1) liefert für vier aufeinander folgende Beobachtungen:

$$s_1 - s_4 = \frac{(l_4 - l_1)(l_3 - l_2)}{\frac{(l_4 - l_3)(l_3 - l_1)}{s_2 - s_4} - \frac{(l_4 - l_3)(l_2 - l_1)}{s_3 - s_4}},$$

Digitized by Google

und daraus erhält man die folgende Tabelle:

aus	berechnet	statt	Differenz	Fehler in Proz.	Feld-änderung in Proz.
a, b, c, d	$s_a - s_d = 46{,}1$	48,2	2,9	6,7	9,5
b, c, d, e	$s_b - s_e = 39{,}5$	41,9	−2,4	−5,7	9,0
c, d, e, f	$s_c - s_f = 40{,}5$	39,6	0,9	2,3	8,6

Die hier angegebenen Fehler beziehen sich auf die Felddifferenzen und sind in Prozenten der gefundenen Feldifferenzen angegeben. Diese Fehler sprechen natürlich eine ganz andere Sprache als die Fehler in den früheren Tabellen, die sich auf die Felder selber beziehen. Zum Teil rühren sie wohl von der bei den kleinen Spaltänderungen nicht mehr so sicheren Kenntnis der Spaltbreite her, andererseits aber auch von der geringeren Sicherheit bei Messung der Felddifferenzen, die hier der Größenordnung nach etwa $^1/_2$ absolute Einheit betragen.

Jedenfalls sind sie so gering, daß wir das Gesetz (4) der vorigen Arbeit als bewiesen ansehen dürfen innerhalb kleiner Widerstandsänderungen.

Hysteresis.

Daß bei einer Widerstandsvermehrung der Magnet nicht mit stärkerer Magnetisierung zurückbleibt, daß also eine Art Hysteresis nicht vorliegt, geht innerhalb der Gültigkeitsgrenzen unseres Resultates aus unseren Beobachtungen hervor. Diese Tatsache gilt aber in weit höheren Grenzen, wie sich durch ganz einfache Versuche zeigen läßt.

Wenn Hysteresis vorhanden wäre, so müßte eine Feldzunahme vorhanden sein, wenn wir den magnetischen Widerstand erst vermindern, dann auf den alten Betrag wieder erhöhen. D. h. es müßte sich durch Verankern und entankern eine Verstärkung der Magnetisierung erzielen lassen.

Durch Verankerung eines Magneten lassen sich weit größere Änderungen des magnetischen Widerstandes ausführen, als wir sie bis jetzt benutzt haben. Ich habe einen Ringmagneten mit einem 10 cm weiten Spalt (den Kompensationsmagneten) zu Messungen verwandt. Er befand sich normal gestellt zu

Digitized by Google

einer astasierten Magnetnadel in ein für allemal fester Lage. Es wurde der Ausschlag s_0 der Nadel bei unverankertem Magneten abgelesen. Mit einem zylindrischen Eisenstück, das in den Magnetspalt eingepaßt war, wurde der Magnet verankert (Ausschlag s_1) und darauf wieder entankert (Ausschlag s_2).

VI. Magnetfeld etwa $^1/_4$ der Sättigung.

Dauer der Verankerung	s_0	s_1	s_2
0,5 Min.	150,0	37,0	150,0
0,5	149,0	35,5	148,8
0,5	148,0	33,0	148
5	146,5	36,0	146,5

VII. Magnetfeld etwa $^6/_7$ der Sättigung.

Dauer der Verankerung	s_0	s_1	s_2
8 Min.	193,9	75	194,2
	196,0	77	195,9
	195,9	80	196,0
	197,0	78	197,0

Das Resultat der Beobachtungen ist also das folgende.

1. Wenn mit der Widerstandsverminderung Feldänderungen von weniger als 15 Proz. verbunden sind, können wir die magnetomotorische Kraft mit einer wohl für alle Zwecke ausreichenden Genauigkeit als konstant ansehen.

2. Für größere Feldänderungen ist die Konstanz der magnetomotorischen Kraft sehr wohl möglich, aber durch unsere Versuche nicht bewiesen.

3. Hysteresis ist in weit höherem Grade nicht vorhanden.

4. Die Konstanz des äußeren Kraftlinienflusses bei ungesättigten Magneten ist unrichtig.

Im Tübinger Physikalischen Institut werden weitere Untersuchungen über diese Frage angestellt.

Heidelberg, im Dezember 1904, Physik. Institut.

(Eingegangen 18. Dezember 1904.)

16. *Erwiderung der Bemerkung von G. Bakker; von H. Hulshof.*

Am Schlusse meiner Abhandlung über die Oberflächenspannung in diesen Annalen[1]) schrieb ich, daß der Hauptinhalt des Stückes schon in den Berichten der Koninkl. Akad. van Wetensch. zu Amsterdam (29. Januar 1900) mitgeteilt worden, und daß es mir erwünscht vorkomme darauf hinzuweisen, da geraume Zeit später über diesen Gegenstand Bemerkungen gemacht worden sind von einem Autor, der meine Mitteilung an die K. A. van W. nicht erwähnt hat. Hierbei zielte ich hin auf eine Abhandlung Bakkers „Zur Theorie der Kapillarität" in der Zeitschrift für physik. Chemie **33**. 1900. In dieser Abhandlung findet man den Hauptinhalt des von mir in den Berichten der K. A. v. W. Mitgeteilten wieder, in Einzelheiten davon verschieden; eine frühere Arbeit von Bakker wird darin mit meiner Auffassung in Übereinstimmung gebracht. Nicht nur in der Zeitschrift für physik. Chemie, sondern auch in den Archives Néerl. und in mehreren Lieferungen des Journal de Physique hat Bakker meine Erklärung der Oberflächenspannung mitgeteilt, ohne dabei meinen Namen zu nennen. In diesen Annalen findet sich ferner ein Aufsatz Bakkers:[2]) „Bemerkung über die Theorie der Oberflächenspannung von H. Hulshof". Ich gebe auf diese Bemerkung folgende Antwort.

Zuerst sagt Bakker, daß von ihm in der Zeitschrift für physik. Chemie **28**. p. 717. 1899 schon auf *ähnliche* Weise eine Beziehung deduziert sei, als von mir in den Berichten der K. A. v. W. mitgeteilt worden. Diese Behauptung Bakkers erweist sich aber als falsch, wenn man sein Stück liest. Hier leitet Bakker den Wert des Molekulardruckes in einem Punkte der kapillaren Schicht aus der Vorstellung her, daß dieser Druck entstehe, indem die verschiedenen Schichten, woraus die

1) H. Hulshof, Ann. d. Phys. **4**. p. 186 ff. 1901.
2) G. Bakker, Ann. d. Phys. **14**. p. 609. 1904.

Digitized by Google

Grenzschicht besteht, zufolge der gegenseitigen Attraktion nach innen getrieben würden. Also wird der Molekulardruck in einem Punkte durch Kräfte bestimmt, welche zum Teil weit außerhalb dieses Punktes wirken. *Bei dieser Auffassung ist der Molekulardruck eine Größe, welche in allen Richtungen denselben Wert hat.* Bakker gibt denn auch für den Wert des Molekulardruckes in diesem Punkte nur *einen einzigen Wert* an. Meiner Auffassung nach bestimmt man den Molekulardruck in einem Punkte (als die direkte Folge der Attraktion der Teilchen) aus dem Zustande der unmittelbaren Umgebung dieses Punktes, und ist der Molekulardruck infolge der nicht homogenen Stoffverteilung in der kapillaren Schicht in verschiedenen Richtungen verschieden. Also sind eben in der Sache, um welche es sich bei der Erklärung der Oberflächenspannung handelt, unsere Meinungen prinzipiell und vollkommen verschieden, so daß statt *ähnlich* gelesen werden soll: *ganz verschieden.* Es ist aber höchst merkwürdig, daß Bakker im April 1904 so etwas schreiben kann, denn hieraus geht hervor, daß er den wirklich tiefgehenden Unterschied zwischen beiden Auffassungen nicht begreift, obwohl er einige Monate nach meiner Mitteilung an die K. A. v. W. auf dieselbe Weise, als ich es tat, den Molekulardruck in der kapillaren Schicht bestimmt hat.

Auf Veranlassung meines Vorwurfes, daß Bakker meine Mitteilung an die K. A. v. W. nicht erwähnt hat, bemerkt Bakker weiter: „Dieses Resultat (daß in der kapillaren Schicht der Molekulardruck infolge der Attraktion in verschiedener Richtung einen verschiedenen Wert hat), welches aber *nicht* neu war, wie Hulshof meinte, wird fast selbstverständlich durch folgende Betrachtung — — —." Bakker hat also gemeint, dieses Resultat übernehmen zu dürfen, da es nicht neu sei. Hiermit erkennt er also an, daß es nicht von ihm ist. Das Resultat, welches, wie Bakker sagt, nicht neu ist, war aber November 1899[1]) dem Bakker unbekannt, da für ihn der Molekulardruck damals noch eine Größe war, die in allen Richtungen denselben Wert hat, was hervorgeht aus der

1) G. Bakker, Abhandl. der koninkl. Akad. van Wetensch. zu Amsterdam p. 321.

Digitized by Google

Weise, wie er denselben definiert. Für Prof. van der Waals, der meine Mitteilung der K. A. v. W. anbot, war das Resultat und die unmittelbar daraus hervorgehende Erklärung der Oberflächenspannung wohl neu, so daß es Bakker wahrscheinlich schwer werden wird, aus der Literatur zu beweisen, daß es nicht neu war, was er doch eigentlich in einem solchen Falle tun sollte. Anstatt nämlich die Stelle anzuführen, wo meine Auffassung zu finden wäre, stellt Bakker eine Betrachtung an. Ob nun diese Betrachtung eine Betrachtung von Bakker selbst genannt werden darf, möge Folgendes zeigen. Ich hatte gesagt: in der kapillaren Schicht ist der Molekulardruck in der Richtung jener Schicht und senkrecht darauf verschieden, dasselbe gilt also von demjenigen, was man als Druck in jenen Richtungen zu betrachten hat; es gibt also eine Oberflächenspannung. Bakker sagt nun *nachher:* es gibt eine Oberflächenspannung, also eine Druckdifferenz, also eine Molekulardruckdifferenz in beiden Richtungen. Nun besteht zwar ein geringer Unterschied, denn im ersten Falle wird aus der Ursache zu der Folge, und im zweiten Falle wird aus der zu beweisenden Folge zum Vorhandensein der Ursache konkludiert, aber der Unterschied ist doch nicht so groß, daß Bakker das Recht hätte, diese Sache als etwas Neues von ihm in vier Zeitschriften zu veröffentlichen und sich in der fünften Zeitschrift mit der Behauptung zu entschuldigen, daß die ältere Darlegung von mir nicht neu sei. Die Sache ist sehr einfach und selbstverständlich, wenn man sie einmal weiß. Eben wegen der Selbstverständlichkeit derselben ist die Auffassung wahrscheinlich richtig, was die Hauptsache betrifft, und eben deshalb wiederum wünsche ich mein gutes Recht, die Priorität zu behaupten.

Es ist klar, daß ich darauf hinweisen mußte, daß sowohl der Wert als das Wesen der Oberflächenspannung, wie sie aus der gegebenen Erklärung hervorgingen, in Übereinstimmung waren mit der thermodynamischen Theorie. Diese Theorie hat die älteren Theorien mit ihrer scheinbaren und unerklärten Oberflächenspannung verworfen, da in denselben den Zustandsänderungen, welche eintreten, wenn die Größe oder die Form der Oberfläche verändert wird, nicht Rechnung getragen worden ist. Bei von Helmholtz und van der Waals habe ich *Stütze*

Digitized by Google

suchen müssen, habe sie also nicht übersehen, wie Bakker behauptet.

Sonderbar ist es auch, daß Bakker behauptet, es sei mir unbekannt, daß bei genügend niedriger Temperatur der Druck in der Grenzschicht in der Richtung jener Schicht negativ sein muß. In meiner Abhandlung, über welche er spricht, ja sogar in demselben Satz, den er anführt, schrieb ich wörtlich[1]): „Was wir als Druck in der Richtung der kapillaren Schicht zu betrachten haben, wird zur Ausreckung mitwirken (dieser Druck kann natürlich auch negative Werte haben), gleichfalls — — —." Meine Vergleichung ist denn auch vollkommen richtig, denn der Nachdruck muß gelegt werden auf die Druckdifferenzen und nicht auf die absoluten Werte des Druckes.

Bakker schließt seine Bemerkung, indem er sagt, daß es die van der Waalsschen Gedanken im allgemeinen seien, die mich und ihn geleitet hätten. Ich meine aber, daß von mir und nicht von Bakker mit Hilfe der van der Waalsschen Zustandsgleichung, nachdem diese für die nicht homogenen Phasen der kapillaren Schicht brauchbar gemacht worden war, die Frage der Oberflächenspannung behandelt worden ist.

Es waren nicht van der Waalssche, sondern Maxwellsche Gedanken, durch welche Bakker sich bei der Behandlung der Frage hat leiten lassen. Doch hat Bakker auch auf diesem Wege die Frage nicht gelöst vor meiner Mitteilung an die K. A. v. W. Er sagt zwar in einem Anhange zu seiner Bemerkung p. 619:

„Weiter ist die Kohäsion in der Richtung der Kraftlinien und also senkrecht zur Oberfläche der Kapillarschicht:

$$S_1 = -\frac{1}{8\pi f}\left\{\left(\frac{dV}{dh}\right)^2 - \frac{V^2}{\lambda^2}\right\},$$

und in der Richtung der Oberfläche

$$S_2 = \frac{1}{8\pi f}\left\{\left(\frac{dV}{dh}\right)^2 + \frac{V^2}{\lambda^2}\right\}$$

und verweist nun nach einer Mitteilung von seiner Hand an

1) H. Hulshof, Ann. d. Phys. 4. p. 184 u. 185. 1901.

Digitized by Google

die K. A. v. W. p. 322. 1899, aber wenn man hieraus schließen wollte, daß Bakker damals schon gewußt habe, daß der Molekulardruck (Kohäsion) in der kapillaren Schicht in verschiedener Richtung verschieden ist, dann würde man sich sehr irren. Im angeführten Stück spricht Bakker gar nicht von Kohäsion, und wie aus der vorigen Seite derselben Abhandlung hervorgeht, war der Molekulardruck für ihn damals noch eine Größe, die in allen Richtungen denselben Wert hat.

Delft, Dezember 1904.

(Eingegangen 31. Dezember 1904.)

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

Digitized by Google

1905. № 2.

ANNALEN DER PHYSIK.

VIERTE FOLGE. BAND 16.

1. *Photoelektrische Erscheinungen am feuchten Jodsilber; von Hermann Scholl.*

(Leipziger Habilitationsschrift.)

I. Teil.

Inhalt: 1. Einleitung; Oxydations- oder Diffusionspotentiale? p. 193. 2. Feuchtes Jodsilber spaltet beim Belichten freies Jod ab p. 196. 3. Nachweis von Diffusionspotentialen p. 197. 4. Versuchsanordnung p. 200. 5. Jodsilbermembranen p. 204. 6. Erzeugungsort der „Lichtionen"; Beweglichkeit im festen Jodsilber p. 207. 7. Einfluß violetter Vorbelichtung auf die Empfindlichkeit im langwelligen Gebiete p. 212. 8. Der im violetten Lichte gebildete Stoff ist kein jodärmeres oder jodreicheres Produkt des normalen Jodids p. 213. 9. Zerfall dieses Stoffes im Dunkeln p. 217. 10. Der Stoff besitzt hohe Diffusionsgeschwindigkeit im Jodsilber und in der Flüssigkeit p. 219. 11. Schnelle Zerstörung des Stoffes im roten etc. Lichte; im ganzen langwelligen Spektralbereiche nur ein einziger Stoff anzunehmen p. 221. 12. Gleichgewichtskonzentration des Stoffes bei Einwirkung bestimmter Strahlung p. 224. 13. Freies Jod wirkt nur auf die photoelektrische Empfindlichkeit des normalen Jodids, nicht des im violetten Lichte gebildeten Stoffes ein p. 227. 14. ΔV und ΔW, zeitlicher Verlauf, Abhängigkeit von Intensität und Farbe des einwirkendes Lichtes p. 231.

1. Seit Becquerels[1]) Untersuchung der photoelektrischen Erscheinungen an Silberhaloiden ist derselbe Gegenstand in mehreren Arbeiten behandelt worden; aber die Frage nach dem Mechanismus dieser Vorgänge hat meines Wissens keine umfassende und einwandfreie Beantwortung gefunden.

Es handelt sich um folgende Tatsachen. Taucht man eine mit Chlor-, Brom- oder Jodsilber bedeckte Platinplatte in angesäuertes Wasser oder in Lösungen der entsprechenden Alkalihaloide, so beobachtet man, daß das Potential des Platins gegen die Flüssigkeit durch Belichtung der Silberhaloidschicht verändert wird: im Licht ist die Platte positiver, kathodischer als im Dunkeln. Wird die Platte mit einer ähnlich präparierten,

1) E. Becquerel, La lumière 2. p. 121 ff. Paris 1868.

Digitized by Google

in dieselbe Flüssigkeit tauchenden, aber dunkel gehaltenen Elektrode verbunden, so fließt durch den Verbindungsdraht ein dauernder „photoelektrischer" Strom von der belichteten zur dunklen Elektrode. Becquerel[1]) selbst schreibt den bei Belichtung der Silberhaloide auftretenden freien Halogenen die maßgebende Rolle zu und findet die aus dieser Auffassung sich ergebende Folgerung, daß bei Ersatz der Platinunterlage durch eine solche von Silber wesentlich geringere Effekte entstehen müssen, durch das Experiment bestätigt. Was an Becquerels Vorstellungen haltbar ist, würden wir heute am besten wiedergeben, wenn wir sagen, daß es sich um *Oxydationspotentiale* handelt. Diese Erklärung scheint, ausdrücklich oder stillschweigend, allgemeine Annahme gefunden zu haben; so vertritt auch Luggin[2]) in mehreren umfangreichen Arbeiten über die photoelektrischen Erscheinungen die Becquerelsche Ansicht als die plausibelste, da „fast immer das qualitative Verhalten der lichtempfindlichen Elektrode auf einen Austritt von freiem Halogen deutet".

Aber die Versuche von Arrhenius[3]) über die Abhängigkeit des elektrischen Leitvermögens der Silberhaloide von der Belichtung lassen noch eine andere Deutung möglich erscheinen. Arrhenius fand, daß Chlor-, Brom- und Jodsilber, auf Glasplatten in trockener, dünner Schicht zwischen Silberelektroden aufgebracht, ihren Widerstand merklich verringerten, wenn sie von Lichtstrahlen, besonders blauen und violetten getroffen wurden. Sieht man von der ganz unwahrscheinlichen Annahme ab, die Wirkung der Belichtung könne darin bestehen, daß die Beweglichkeit der in den Silberhaloiden auch im Dunkeln vorhandenen Ionen im Licht größer wird, so beweisen diese Versuche, daß in den Silberhaloiden durch violette Bestrahlung neue Ionen erzeugt werden. Das wird auch bei den Becquerelschen Platten geschehen; und da die Konzentration dieser neu entstehenden Ionen wegen der starken Absorption des wirksamen

1) E. Becquerel, l. c. p. 126.

2) H. Luggin, Zeitschr. f. phys. Chem. **23.** p. 577. 1897; Bihang till k. Svenska Vet. Akad. Handlingar **23.** Nr. 6. 1898; **25.** Afd. I. Nr. 1. 1899.

3) S. Arrhenius, Sitzungsber. der k. Akad. der Wissensch. zu Wien, Mathem.-naturwiss. Klasse **96.** p. 831. 1887.

Digitized by Google

Lichtes in der Silberhaloidschicht am größten sein muß an der Berührungsfläche Silberhaloid–Flüssigkeit, so wird von dieser Stelle aus ein Konzentrationsgefälle sowohl gegen die Platinunterlage hin, als auch in die freie Flüssigkeit auftreten müssen. Somit werden auch zwei *Diffusionspotentiale* zur Ausbildung kommen, deren Differenz eine Verschiebung des Potentialunterschiedes Platin–Flüssigkeit herbeiführen muß.

Es kann nicht zweifelhaft sein, daß die an Chlor- und Bromsilberelektroden beobachteten Potentialänderungen, besonders dann, wenn die Silberhaloide in fein verteiltem Zustand, also nicht kohärent, auf die Platinunterlage aufgebracht wurden, teilweise, und wahrscheinlich sogar in der Hauptsache, als Oxydationspotentiale anzusprechen sind. Denn die genannten Silberhaloide geben erwiesenermaßen bei Belichtung freies Halogen ab, das, besonders wenn Zwischenräume zwischen den Chlor- und Bromsilberteilchen den Zutritt zur Platinunterlage ermöglichen, an diese gelangen und dann notwendig deren Potential gegen die Flüssigkeit erhöhen muß. Und auch dann, wenn diese Haloide in kohärenter Schicht, etwa gewonnen durch Chlorieren und Bromieren von metallischen Silberüberzügen, die Platinoberfläche bedecken, darf an der erwähnten Auffassung festgehalten werden; denn viele Gründe sprechen dafür, daß die Silberhaloide als Lösungsmittel sowohl für die freien Halogene als auch deren Ionen zu betrachten sind.

Aber bei Jodsilberelektroden ist die Annahme von Oxydationspotentialen keineswegs so einwandfrei; denn die Abspaltung freien Jods aus belichtetem Jodsilber ist nicht sicher nachgewiesen.[1]) In einer früheren Arbeit[2]) konnte ich zeigen, daß die durch Belichtung an reinen Jodsilberschichten bewirkten Veränderungen sicher nicht durch Austritt von freiem Jod erklärt werden können. Zwar handelte es sich damals um reines trockenes Jodsilber, während in den Becquerelschen Versuchen solches benutzt wird, das mit wässerigen Lösungen im Gleichgewicht steht; aber auch für dieses Jodsilber, das sich im Licht sehr wenig, bei Gegenwart von freiem Alkali-

1) Vgl. J. M. Eder, Handb. der Photographie 1[1]. 2. Aufl. p. 177. H. W. Vogel, Handb. d. Photographie 1. 4. Aufl. p. 170.

2) H. Scholl, Wied. Ann. 68. p. 149. 1899; Arch. f. wiss. Photogr. 1. p. 241. 1899.

Digitized by Google

jodid sogar gar nicht sichtbar verändert[1]), ist die Entbindung von freiem Jod recht zweifelhaft. Demnach wird man die an Jodsilberelektroden beobachteten Potentialänderungen nicht ohne nähere Prüfung für Oxydationspotentiale halten dürfen; vielmehr erscheint es gerade hier sehr wohl möglich, daß den Diffusionspotentialen eine bedeutsame Rolle zukommt.

Der Versuch, die Sachlage aufzuklären, führte denn auch zu einer Anordnung, bei der unzweifelhaft Diffusionspotentiale als mitwirkend anzunehmen sind; über diese Beobachtungen soll in der vorliegenden Arbeit berichtet werden. Der Untersuchung wurde speziell Jodsilber unterworfen, einmal aus dem oben angegebenen Grunde, sodann aber, weil wegen der geringen Veränderlichkeit des Jodsilbers im Lichte hier am ehesten konstante und einfache Verhältnisse erwartet werden durften.

2. Zunächst ließ es sich doch auch für das Jodsilber wahrscheinlich machen, daß es, in wässerigen Lösungen stehend, beim Belichten freies Jod abspaltet. In einem aus Spiegelplasplatten zusammengekitteten mit $n/100$ KJ-Lösung gefüllten Trog $a\,b$ (ca. $5 \times 3 \times 0{,}5$ cm) (Fig. 1) war, anliegend an der

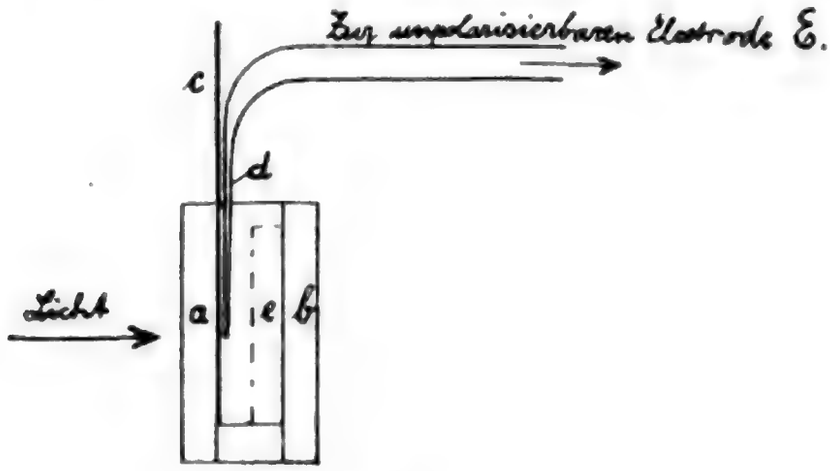


Fig. 1.

Wand a, ein Glimmerblatt c eingesenkt, dessen von a abgewandte Oberfläche einen nach dem Kundtschen Verfahren hergestellten dünnen Platinspiegel trug; weiter tauchte in den Trog, und zwar mit ihrem Ende direkt an der Platinbelegung von c anliegend, eine zu feiner Spitze ausgezogene Kapillare d, welche die Verbindung der Flüssigkeit im Trog mit einer

1) H. W. Vogel, l. c. p. 170.

Digitized by Google

unpolarisierbaren Elektrode E[1]) vermittelte. Es wurde nun das Potential V von c gegen E, das übrigens stets positiv war, durch geeignete Kompensationsvorrichtung und Elektrometer gemessen und seine bei kräftiger Bestrahlung mit der Bogenlampe durch den Platinspiegel von c hindurch auftretende Veränderung verfolgt, einmal wenn sich kein festes Jodsilber im Trog befand, dann nachdem bei e eine mit festhaftender Jodsilberschicht überzogene Glasplatte eingesenkt war. Im ersten Fall stieg V während einer Belichtungszeit von etwa 30 Minuten langsam nahe linear an, und zwar um etwa 0,00032 Volt pro Minute; das ist erklärlich, denn es findet unter dem Einfluß des Lichtes eine Oxydation der Jodionen zu freiem Jod durch den gelösten Luftsauerstoff statt, die an der Platinoberfläche wohl noch katalytisch beschleunigt ist. Befand sich aber die mit Jodsilber überzogene Platte e im Trog, so war der Effekt der Belichtung ein außerordentlich viel stärkerer; nach einigen Minuten begann V wieder nahe geradlinig zu steigen, und zwar um 0,00194 Volt pro Min., nahm nach Verdunkelung mehrere Minuten noch weiter zu, um dann einige Zeit hindurch merklich konstant zu bleiben und schließlich zu fallen.

Die Belichtung von festem, in wässerige Lösung eintauchenden Jodsilber läßt also unzweifelhaft das Potential einer in diese Lösung eingeführten Platinelektrode steigen. Da bei der beschriebenen Anordnung und dem geschilderten Verlauf von V Diffusionspotentiale wohl ausgeschlossen sind, kann es sich nur um ein Oxydationspotential handeln, das sich an ungreifbarer Elektrode einstellt. V wird größer, d. h. die Konzentration der höheren Oxydationsstufe nimmt zu oder diejenige der niederen ab. Nach Lage der Dinge erscheint nur das erstere möglich: man wird den Schluß ziehen müssen, daß *bei der Belichtung von Jodsilber freies Jod in die umgebende Flüssigkeit hineintritt.*

3. Also auch beim Jodsilber sind die an Becquerelschen Platten beobachteten Belichtungspotentiale wenigstens teilweise als Oxydationspotentiale anzusehen; damit ist aber natürlich noch keineswegs der Nachweis geliefert, daß Diffusionspotentiale nicht zur Mitwirkung kommen. Um die Frage nach der Existenz dieser letzteren bei Belichtung von Jodsilberschichten einwand-

1) Silberdraht unter festem AgJ in KJ-Lösung; vgl. unten.

Digitized by Google

frei zu entscheiden, ist es notwendig, Oxydationspotentiale prinzipiell auszuschließen, also Metalle bez. Körper mit metallischem Leitvermögen in der Nähe des belichteten Jodsilbers ganz zu vermeiden. Es wurde deshalb versucht, Jodsilber in Form fester Plättchen zu erhalten und diese als Membranen zwischen zwei im übrigen voneinander isolierten Flüssigkeitsmassen zu benutzen, deren Potentialdifferenz beim Belichten der Jodsilbermembran zu verfolgen war.

Die Herstellung solcher festen Jodsilberplättchen gelang zuerst durch andauernde anodische Polarisierung eines Silberbleches in Jodkalilösung, die mit Jodsilber gesättigt war. Nach Verlauf einiger Stunden konnte das Jodsilber in einem mehrere Quadratzentimeter großen Stück leicht mit scharfem Messer vom Silberblech abgehoben werden; es stellte dann ein festes und ziemlich hartes Täfelchen dar von grauschwarzem Aussehen. Diese Färbung rührte lediglich her von einer sehr dünnen schwarzen Schicht, welche diejenige Oberfläche des Plättchens bedeckte, die vorher am Silber angelegen hatte. Durch Abkratzen konnte die schwarze Schicht leicht entfernt werden, und dann sah das etwa 0,3 mm dicke Plättchen rein hellgelb aus, wohl trüb und undurchsichtig, aber ziemlich durchscheinend.

Das so gewonnene Jodsilbertäfelchen wurde mit Siegellack auf ein etwa 1 cm im Durchmesser haltendes Loch in der Wandung eines verschließbaren Glasgefäßes sorgsam aufgekittet. Nachdem letzteres mit verdünnter KJ-Lösung gefüllt und in diese eine Platinelektrode, weit entfernt von der Jodsilberplatte, eingeführt war, wurde das Ganze in einen mit derselben KJ-Lösung gefüllten Trog getaucht, in dem eine zweite Platinelektrode stand. Die Potentialdifferenz der beiden Elektroden konnte mit dem Elektrometer beobachtet werden. *Und als nun das weiße Licht einer Bogenlampe die Jodsilbermembran traf, gab das Elektrometer sofort einen sehr kräftigen Ausschlag, eine Potentialerhöhung der dunklen Seite des Jodsilbers gegen die belichtete um nahe $^1/_{30}$ Volt anzeigend.* Diese Potentialdifferenz verschwand bei Verdunkelung äußerst schnell, jedenfalls in wenigen Minuten, wie denn überhaupt alle diese Erscheinungen sich durch große Einstellungsgeschwindigkeit auszeichnen und schon dadurch ganz anderen Charakter besitzen

Digitized by Google

als die sehr viel träger verlaufenden Änderungen, die an isolierten Becquerelschen Elektroden mit Platinunterlage beobachtet werden.

Der Widerstand der ganzen Zelle zwischen den Platinelektroden konnte gemessen werden; er sank beim Belichten der Jodsilbermembran um ein sehr Merkliches und stieg bei Verdunkelung wieder nahe auf den alten Wert an. Die von Arrhenius beobachtete Zunahme der Leitfähigkeit tritt also auch unter diesen Umständen deutlich hervor; und damit sind denn alle Bedingungen erfüllt, die das Auftreten von Diffusionspotentialen in dem oben skizzierten Sinne notwendig machen.

Ob allerdings die beobachteten Potentialänderungen lediglich auf Rechnung dieser Diffusionspotentiale zu setzen sind, d. h. ob Oxydationspotentiale gar nicht mitwirken, ist zunächst noch fraglich. Es wäre ja möglich, daß das Leitvermögen des Jodsilbers ganz oder teilweise ein metallisches[1]) ist; dann müßte eben das bei Belichtung erwiesenermaßen frei werdende Jod eine Potentialverschiebung im beobachteten Sinne herbeiführen. Es läßt sich nun leicht zeigen, daß wenigstens für die dunkle Jodsilberplatte metallisches Leitvermögen nicht anzunehmen ist. Wenn nämlich bei Zusatz von freiem Jod zum Elektrolyten auf der einen Seite *a* der Membran diese Seite gegenüber der anderen jodfreien *b* eine Potentialerniedrigung aufweist, wird man an metallisches Leitvermögen des Jodsilbers denken müssen. Natürlich ist es notwendig, die Potentiale zu beziehen auf eine Elektrode, die gegen die Flüssigkeit *a* stets die gleiche Potentialdifferenz zeigt, also durch das bei *a* zu-

1) Nach den heutigen Anschauungen über die Natur des metallischen Leitvermögens wird man den Grund dafür, daß Oxydationspotentiale sich an den in die Oxydations–Reduktionsmittellösung eintauchenden unangreifbaren Metallelektroden einstellen, eben in der Anwesenheit freier Elektronen im Metall suchen dürfen. Damit ist zugleich ein Weg gegeben, metallisches, d. h. nicht mit merklichem Transport von Materie verbundenes Leitvermögen von elektrolytischem zu trennen: Stoffen, deren Potential gegen eine Oxydations–Reduktionsmittellösung, natürlich nach gehöriger Berücksichtigung oder Beseitigung der etwa möglichen, mit Elektrizitätsbewegung verbundenen Nebenreaktionen, durch Veränderung der Konzentrationen im zu erwartenden Sinn verschoben wird, muß man metallisches Leitvermögen zuschreiben. Vgl. auch Bose, Phys. Zeitschr. 5. p. 329. 1904: „Eine unangreifbare Kathode wirkt im Grunde nicht anders wie als Quelle negativer Elektronen."

Digitized by Google

gesetzte Jod nicht alteriert wird. Benutzt wurde wieder die schon oben erwähnte Silber–Jodsilberelektrode, die durch eine dünne Kapillare mit *a* verbunden war. Wurde nun bei *a* Jod bis zur kräftigen Gelbbraunfärbung zugefügt, so änderte sich das Potential der in *b* eintauchenden Platinplatte gegen die Silber–Jodsilberelektrode nicht erkennbar, jedenfalls um weniger als 1 Millivolt, während die in *a* eintauchende Platinelektrode durch diesen Jodzusatz ein um nahe 400 Millivolt höheres Potential annahm. Daraus folgt, *daß das benutzte Jodsilber, wenigstens im Dunkeln, nicht merklich metallisch leitet, und daß, falls nicht etwa im Licht ein metallisches Leitvermögen auftritt, die an der belichteten Jodsilbermembran beobachteten Potentialverschiebungen reine Diffusionspotentiale sein müssen.*

4. Bei den weiteren Versuchen wurden die Jodsilbermembranen mit Siegellack auf in der Mitte durchbohrte, dicke Spiegelglasplatten *c* (Fig. 2) aufgekittet. An diese waren beiderseits mit umgebogenen und abgeschliffenen Rändern versehene Glaszylinder *A B* unter Anwendung von etwas Fett angesetzt, die an den anderen Enden mit Spiegelglasplatten *d* verschlossen wurden. Das Ganze war mit durchbohrten Metallplatten und Spiralfedern zusammengehalten. Die Glaszylinder *A* und *B*, die meist mit n/100 KJ-Lösung, welche mit AgJ gesättigt war, gefüllt wurden, besaßen Tuben, von denen *a a* zur *Widerstandsmessung*, *b b* zur Potentialmessung dienten. Erstere wurde zwischen langen, in *a a* eingeführten Platinelektroden in der Kohlrauschschen Walzenbrücke mit Wechselstrom und Telephon vorgenommen; das Minimum war ausreichend scharf, wenn dem Vergleichswiderstand der Brücke ein Kohlrauschscher Kondensator[1]) parallel geschaltet wurde. Natürlich sind jeweils vom gemessenen Widerstand abzuziehen die Zuleitungswiderstände zur Jodsilbermembran, d. h. also der Widerstand

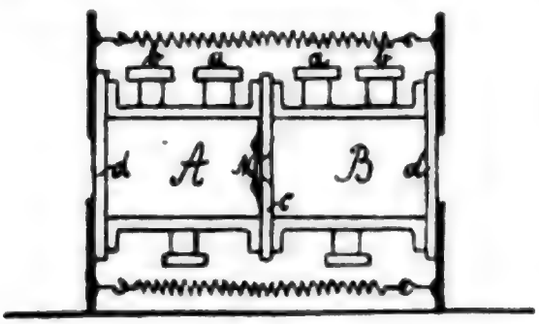


Fig. 2.

1) F. Kohlrausch u. L. Holborn, Leitvermögen der Elektrolyte, p. 59. Leipzig 1898.

Digitized by Google

des Troges bei Fehlen der letzteren. Alle im folgenden angeführten Werte sind schon nach dieser Richtung korrigiert.

Die Potentialmessung mußte zwischen *unpolarisierbaren und unveränderlichen Elektroden* geschehen. Um jede Verunreinigung der Flüssigkeiten in den Trögen *A* und *B* durch fremde Stoffe sicher zu vermeiden, wurden Silber–Jodsilberelektroden benutzt; das blanke Ende eines im übrigen durch Glasrohr isolierten Silberdrahtes war am Boden eines Elektrodengefäßchens von geeigneter Form[1]) mit flockigem Jodsilber 1 cm hoch überschichtet. Als Flüssigkeit wurde n/10 KJ-Lösung eingefüllt, die dann durch ein angeblasenes Trichterchen leicht in die Kapillare hinübergedrückt werden konnte und so die Verbindung mit den Trögen *A* bez. *B* herstellte. Die Elektrodengefäße waren sorgsam mit schwarzem Papier umhüllt, so daß kein Licht in das Innere dringen konnte. Diese Elektroden haben sich sehr gut bewährt, insbesondere zeigten sie eine für den vorliegenden Zweck über lange Zeit völlig ausreichende Konstanz.

Die *Potentialmessung* selbst geschah nach einer Kompensationsmethode; Fig. 3 läßt das Wesentliche der Anordnung erkennen. Der von der Stromquelle *E* gelieferte, durch *R* regulierbare Kompensationsstrom durchfließt den Widerstand *W* und den auf einer Hartgummitrommel aufgewickelten Draht *T*, auf dem ein Schleifkontakt *S* verschoben werden kann. Durch den Spannungsabfall auf *T* wird die Potentialdifferenz zwischen den beiden mit ihren Kapillaren in die Zylinder *A* und *B* tauchenden Silber–Jodsilberelektroden *K K*[2]) kompensiert; als

1) Vgl. W. Ostwald u. R. Luther, Physikochem. Messungen, 2. Aufl. p. 377. Leipzig 1902. Es ist vorteilhaft, an die Elektrodengefäße verschließbare kleine Trichterchen anzuschmelzen, durch welche die Füllung und etwaige Erneuerung der Flüssigkeit geschehen kann. Insbesondere gewinnt man dadurch den Vorteil, die Kapillare von innen heraus ausspülen und so sicher jede Verunreinigung und Konzentrationsänderung der Flüssigkeit vermeiden zu können.

2) Die beiden Elektroden *K K* zeigten, mit ihren Kapillaren in dieselbe KJ-Lösung eintauchend, eine über mehr als 1 Jahr konstant bleibende Potentialdifferenz von ca. 0,03 Volt gegeneinander; wahrscheinlich waren die beiden verwendeten Silberdrähte etwas verschieden. Die Elektroden wurden nun so benutzt, daß diese ihre Potentialdifferenz bei Belichtung der Jodsilbermembran zunahm; das hatte den Vorteil, daß man niemals nahe an den Nullpunkt des Drahtes *T* heranzugehen brauchte.

Digitized by Google

Nullinstrument dient ein empfindliches Quadrantelektrometer.[1]) Nach Umlegen des Schalters *U* kann die Stärke des Kompensationsstromes stets auf denselben Betrag eingestellt werden, nämlich so, daß die Klemmspannung von *W* die elektromotorische Kraft eines Weston-Normalelementes *N* gerade kompensiert. Die Zelle *A B* mit den Elektrodengefäßen *K K* steht in

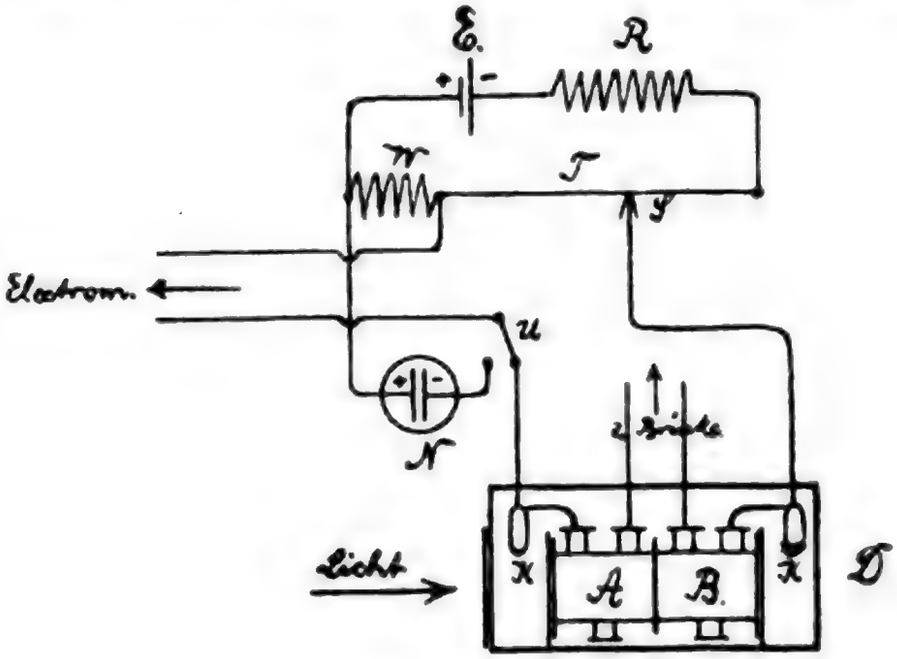


Fig. 3.

einem lichtdichten Holzkasten *D*, in den durch eine Schiebetür Licht eingelassen werden kann.

Übrigens mag hervorgehoben werden, daß die Jodsilbermembranen stark polarisierbar sind; und da die in *A* und *B* eintauchenden, zur Widerstandsbestimmung dienenden Platinelektroden meist eine merkliche Potentialdifferenz gegeneinander besitzen, so fließt beim Anlegen dieser Elektroden an die Brücke ein Strom durch die Jodsilbermembran, durch dessen Wirkung schließlich, auch nachdem er unterbrochen ist, die Potential-

1) Die Nadel des Quadrantelektrometers bestand aus einem dünnen, versilberten Glimmerblättchen; sie war außerordentlich leicht und besaß kurze Schwingungsdauer und schnelle Einstellung. — Da im folgenden mehrfach zur Charakterisierung der bei Belichtung auftretenden Potentialdifferenzen nur die zugehörigen Elektrometerausschläge aufgeschrieben sind (das Elektrometer war dann also nicht lediglich als Nullinstrument gebraucht), sei bemerkt, daß meist das Nadelpotential derart gewählt war, daß dem Ausschlag von 1 cm eine Potentialdifferenz der Quadrantenpaare von 0,0013 Volt entsprach.

Digitized by Google

differenz KK für längere Zeit nicht unerheblich verschoben sein kann. Es empfiehlt sich daher, nicht nur, wie ja selbstverständlich, während der Potentialmessungen die Platinelektroden voneinander zu isolieren, sondern dieselben überhaupt nur während der kurzen Augenblicke, die für die Telephonmessung erforderlich sind, an die Brücke anzulegen. Bisweilen, besonders in sehr verdünnten Lösungen, mußte die Potentialdifferenz zwischen den Platinelektroden an besonderem Gefällsdraht kompensiert werden.

Als *Lichtquelle* konnte bei vielen Versuchen die Nernstlampe benutzt werden; oft aber reichte diese nicht mehr aus, dann fand Bogenlicht Anwendung. Die Strahlung der Nernstlampe durfte, da zum Betrieb eine anderweitig nicht benutzte Akkumulatorenbatterie von konstanter Spannung verwendet wurde, während der Versuchsdauer als unveränderlich gelten; aber bei der Bogenlampe war diesbezüglich die größte Vorsicht notwendig, plötzliche Helligkeitsschwankungen im Verhältnis 1 : 2 und selbst 1 : 3 sind ja hier gar keine Seltenheit. Deshalb wurde bei jeder Potential- und Widerstandsmessung die Intensität der wirksamen Strahlung mit der Thermosäule gemessen. Das von einer mit etwa 20 Amp. brennenden Schuckertschen Projektionslampe ausgesandte, mit Kondensor von 10 cm Brennweite und $8\,^1/_2$ cm Durchmesser parallel gemachte Licht passierte, nachdem es eine 12 cm dicke Wasserschicht durchsetzt hatte, und bevor es den Dunkelkasten D und die darin aufgestellte Zelle AB mit der Jodsilbermembran traf, eine Spiegelglasscheibe unter 45°, von der ein Teil der Strahlung auf eine Rubenssche Thermosäule reflektiert wurde; letztere war mit einem Du Boisschen Kugelpanzergalvanometer verbunden, dessen Ablesefernrohr unmittelbar neben demjenigen des Elektrometers stand. Vor der linearen Thermosäule befand sich eine Zylinderlinse, auf welche die Strahlen nur durch ein vorgesetztes Diaphragma fallen konnten, dessen Öffnung gleich der Fläche der Jodsilbermembran war. Dieses Diaphragma und die Jodsilbermembran waren möglichst genau spiegelbildlich zu der oben erwähnten Spiegelglasscheibe aufgestellt; infolgedessen blieben die Helligkeiten an beiden Orden stets einander proportional, nicht nur dann, wenn die emittierte Lichtmenge größer oder kleiner wurde, sondern, was viel wich-

Digitized by Google

tiger, weil häufiger ist, auch dann, wenn Bogen und Krater sich verschoben. Im übrigen wurden bei den Versuchen mit verschiedenen Farben Filter derselben Art sowohl vor die Lichtöffnung des Kastens D, als auch vor die Thermosäule geschoben.

Die Messung der bei Belichtung auftretenden Potentialänderungen ΔV der Elektroden KK läßt sich wohl merklich genauer ausführen als die der mitunter, und zwar gerade in besonders interessierenden Fällen, geringen Widerstandsänderungen ΔW. Aber die häufig recht erheblichen Schwankungen der Lichtstärke machen die größere Genauigkeit illusorisch; Potential und Strahlungsintensität waren nicht gleichzeitig abzulesen, und wenn auch die beiden Fernrohre für Elektrometer und Galvanometer unmittelbar nebeneinander standen, so verging doch zwischen beiden Ablesungen eine Zeit, hinreichend zu nicht unbeträchtlicher Änderung der Verhältnisse. Viel günstiger lagen in dieser Hinsicht die Dinge bei der Widerstandsmessung; hier war es leicht, *gleichzeitig* das Ohr zur Einstellung des Tonminimums und das Auge zur Ablesung des Galvanometers zu benutzen. Man darf daher den Widerstandsmessungen dieselbe verhältnismäßige Genauigkeit zuschreiben wie den Potentialmessungen.

Schließlich sei noch folgendes hervorgehoben. Die Erscheinungen, um die es sich handelt, werden offenbar durch sehr zahlreiche Umstände mitbestimmt, von denen mir nur die Bedeutung einiger der eingreifendsten und auffälligsten klar zu stellen gelang. Da nicht alle maßgebenden Faktoren erkannt und berücksichtigt werden konnten, mußte häufig ein Verhalten der Jodsilbermembran zur Beobachtung gelangen, das sich bei Wiederholung des Experimentes als nicht reproduzierbar erwies. Im folgenden ist von solchen zweifelhaften Versuchen im allgemeinen abgesehen worden; wo nichts besonderes bemerkt ist, wurden die betreffenden Erscheinungen mehrmals und stets sicher wiedergefunden.

5. Wie schon oben (3) bemerkt wurde, war die erste, auf elektrolytischem Wege hergestellte *Jodsilberplatte* zwar rein gelb, aber völlig trüb und undurchsichtig. Es wäre unzweifelhaft wünschenswert, mit optisch möglichst homogenen Schichten zu arbeiten, und zwar aus zwei Gründen: einmal kann nur bei

Digitized by Google

solchen die Abnahme der Lichtstärke nach dem Innern hin berechnet werden, und sodann schließen klare Membranen jede Unsicherheit bezüglich des Mediums, in dem die Elektrizitätsleitung stattfindet, aus, während bei trüben Platten ja die Möglichkeit erwogen werden muß, daß die in kapillare Räume eingedrungene Flüssigkeit die Leitung vermittelt. Aber es ist mir nicht gelungen, durchsichtige Platten aus Jodsilber in der erforderlichen Dicke zu erhalten. Während geschmolzenes Chlor- und Bromsilber beim Erkalten glasartig und klar erstarren, findet beim Jodsilber, auch bei schnellem Abkühlen, Auskristallisieren und Trübung statt. Man kann Bromsilber durch Behandeln von KJ-Lösungen in Jodsilber überführen, aber auch ganz klare Bromsilberplatten werden dabei völlig trübe. Am sichersten würde man ja gehen durch Verwendung von Kristalldünnschliffen, aber ich konnte Jodsilberkristalle nicht in ausreichender Größe und Reinheit erhalten. Endlich bleibt noch der Versuch übrig, auf Silberbleche genügende Zeit Joddampf einwirken zu lassen, ein Verfahren, das ja von auf Glas niedergeschlagenen sehr dünnen Silberspiegeln ausgezeichnet durchsichtige Jodsilberschichten liefert. Aber die optische Homogenität dieses Jodsilbers ist doch nicht absolut vollkommen; je dicker die Schichten werden, desto stärkere Trübung tritt hervor, bis schließlich schon bei Platten, die für den gewünschten Zweck noch viel zu dünn sein würden, die Durchsichtigkeit ganz verloren gegangen ist.

So mußte denn mit trüben Jodsilbermembranen gearbeitet werden. Ich habe alle Versuche sowohl an elektrolytisch als auch an im Joddampf jodierten Platten angestellt. Der Behandlung mit Joddampf wurde Silberblech von $^1/_{30}$ mm Dicke unterworfen, das während einer Zeit von 5 bis 6 Monaten bei Zimmertemperatur in abgeschlossenem Glasgefäß unmittelbar auf festem Jod liegen mußte, ehe es völlig in Jodsilber umgewandelt war; dann stellte es eine mattgelbe Schicht dar, deren Dicke nun etwa 0,13 mm betrug. — Die elektrolytische Jodierung mußte mit besonderen Kautelen geschehen. Es stellte sich nämlich heraus, daß häufig die beiden Seiten einer elektrolytisch jodierten Platte bezüglich ihrer photoelektrischen Empfindlichkeit ein ganz verschiedenes Verhalten aufweisen; bei Belichtung derjenigen Seite, die beim Jodieren dem Silberblech

Digitized by Google

anlag, sind Potential- und Widerstandsänderung viel geringer als bei Belichtung der anderen Seite, ja es kann unter Umständen, besonders bei roter Bestrahlung, der umgekehrte Sinn der Potentialänderung auftreten. Man wird diese Tatsache wohl so deuten dürfen, daß nur zu Anfang, wenn in der Nähe des anodischen Silberblechs noch viel Jodionen vorhanden sind, allein diese zur Ausscheidung gelangen und somit reines Jodsilber gebildet wird; später, wenn an der bereits mit Jodsilber bedeckten Silberoberfläche, an der also der Elektrolyt sich nur langsam regenerieren kann, die Konzentration der Jodionen stark sinkt, müssen auch andere etwa vorhandene Ionen, z. B. OH^-, entladen werden. Daß derartiges in der Tat vorkommt, dafür spricht wohl auch die Anwesenheit der zwischen Silberanode und aufgelagertem Jodsilber gefundenen schwarzen Schicht, von der oben (3) die Rede war. Wahrscheinlich also besteht eine solche Platte beiderseits aus etwas verschiedenem Material, wodurch die verschiedene Empfindlichkeit erklärlich wird. In dieser Auffassung liegt auch ein Hinweis auf die Mittel, durch welche die unliebsame Erscheinung zu vermeiden ist. Man wird vor allen Dingen mit sehr geringen Stromdichten arbeiten müssen, damit der Elektrolyt Zeit hat, Konzentrationsänderungen an der Silberoberfläche auszugleichen. Außerdem ist es zweckmäßig, durch Zuzatz von HJ die Flüssigkeit an der Anode dauernd sauer zu erhalten. Und schließlich wird es sich empfehlen, Anode und Kathode in getrennte, nur durch einen Heber verbundene Gefäße zu tauchen; dadurch wird einerseits eine Erschöpfung der Anodenflüssigkeit an gelöstem Jodsilber vermieden werden, andererseits kann Wasserstoffentwickelung und damit verbundene Hydroxylbildung an der Kathode den anodischen Prozeß nicht beeinflussen, wie es ja der Fall wäre, wenn man den leichten Austausch zwischen Anoden- und Kathodenflüssigkeit nicht verhinderte. Unter Beobachtung dieser Vorsichtsmaßregeln [1]) hergestellte Platten

1) Als Anodenflüssigkeit wurde benutzt norm. KJ-Lösung, gesättigt mit AgJ und angesäuert mit HJ. Die Stromdichte betrug etwa $^1/_2$ Milliamp. pro cm^2, der Stromdurchgang dauerte 2 bis 3 Tage. Die erwähnte schwarze Schicht zwischen Silber und Jodsilber trat in geringerem Grad auf, mitunter fehlte sie ganz. Im Interesse gleichmäßiger Dicke der Jodsilberschicht ist es vorteilhaft, die Anode ganz in der Flüssigkeit unter-

Digitized by Google

zeigten denn auch die beiderseitige Unsymmetrie in wesentlich geringerem Maße; ganz war dieselbe allerdings nicht zum Verschwinden zu bringen. Die Belichtungsversuche wurden stets, wo nichts anderes bemerkt, an der Seite des reinen Jodsilbers, die also beim Jodieren der Flüssigkeit zugekehrt gewesen war, angestellt.

6. Die Versuche und Überlegungen, von denen oben (3) die Rede war, führten uns zu dem Schluß, daß bei der Belichtung von Jodsilbermembranen zwischen wässerigen Elektrolyten Diffusionspotentiale auftreten; solche sind nur möglich, wenn entweder Ionenkonzentrationen oder Ionenbeweglichkeiten eine Änderung erfahren. Sehen wir, wie schon oben, von der ersteren, durchaus unwahrscheinlichen Annahme ab, betrachten wir also die Neubildung von Ionen durch Belichtung des Systems Flüssigkeit—Jodsilber als hinreichend sichergestellt, so bleibt noch die Frage zu beantworten, wo und wie die Bildung dieser Ionen erfolgt. Zunächst läßt sich sagen, daß die Anwesenheit und Belichtung des *Jodsilbers* wesentlich ist, daß also nicht etwa in der freien *Flüssigkeit* durch Bestrahlung neue Elektrizitätsträger entstehen, die, indem sie in die Jodsilbermembran hineindiffundieren, die beobachteten Potential- und Widerstandsänderungen hervorbringen könnten. Denn abgesehen davon, daß das Leitvermögen der verwendeten Lösungen durch intensivste Belichtung nicht merklich verändert wird, fällt, was offenbar viel beweiskräftiger ist, die spektrale Empfindlichkeitskurve für die in Rede stehenden Erscheinungen, insbesondere für die Potentialänderungen, bis auf gewisse, weiter unten zu besprechende, durch violette Vorbelichtung bedingte Komplikationen ganz unverkennbar mit der Kurve des Absorptionsvermögens von Jodsilber zusammen. Wie man aus Fig. 4 [1]) erkennt, steigt der Absorptionskoeffizient des Jod-

zutauchen und ihr den Strom durch einen mit Glasrohr und Siegellack isolierten Draht zuzuführen. Die Jodidbildung findet nämlich stets, vielleicht infolge von Konzentrationsunterschieden, an der Flüssigkeitsoberfläche am lebhaftesten statt; es kommt vor, daß hier bereits die ganze Anode durchjodiert ist, während weiter unten noch erhebliche Silberreste stehen geblieben sind. Durch völliges Untertauchen sind diese Übelstände leicht zu vermeiden.

1) Zu diesen Messungen wurde ein Krüssches Spektrophotometer neuer Konstruktion (vgl. Zeitschr. f. Instrumentenk. 24. p. 201. 1904)

Digitized by Google

silbers bei 430 $\mu\mu$ plötzlich sehr steil an; die kürzeren Wellen werden durch eine Jodsilberschicht von 0,5 bis 1 μ merklich vollkommen absorbiert, während dasselbe Filter die längeren Wellen nahe ungeschwächt hindurchläßt. Man findet nun, daß intensives Bogenlicht nach dem Durchgang durch eine

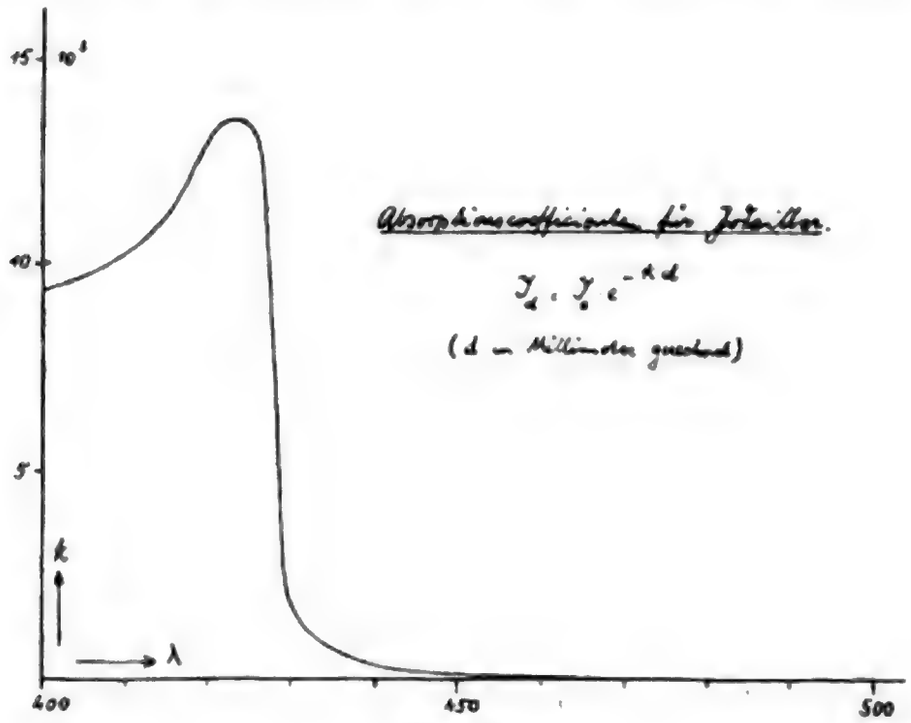


Fig. 4.

solche dünne Jodsilberplatte nur sehr geringe Potentialänderungen in dem beschriebenen Belichtungstrog zu erzeugen vermag (falls die das Loch der Glasplatte bedeckende Jodsilbermembran nicht etwa unmittelbar vorher mit violettem Licht behandelt worden war), während sofort erhebliche Verschie-

---

benutzt. Um die Schwächung der Strahlung durch Reflexion zu eliminieren, wurden die Lichtmengen verglichen, welche durch zwei Jodsilberschichten von verschiedenen, nach der Interferenzmethode ermittelten Dicken hindurchgingen; diese Jodsilberschichten waren durch Jodierung von auf Glas aufsitzenden Silberspiegeln erhalten.

Obwohl die Absorption des Jodsilbers recht erheblich wird, übt sie doch nur geringen Einfluß auf das Reflexionsvermögen aus. So berechnet sich für das Absorptionsmaximum bei $\lambda = 423$ unter Zugrundelegung des aus Beobachtungen von Wernicke (Pogg. Ann. 159. p. 217. 1876) extrapolierten Wertes für den Brechungsexponenten $n = 2{,}7$ das Reflexionsvermögen $R = 25{,}4$ Proz., während ohne Absorption beim selben Brechungsexponenten $R' = 21{,}1$ Proz. sein würde.

Digitized by Google

bungen des Potentials entstehen, sobald das Jodsilberfilter aus dem Strahlengang entfernt wird.

Aber es wäre möglich, daß die elektrisch neutralen Zersetzungsprodukte des belichteten Jodsilbers, als deren eines wir oben (2) das freie Jod erkannten, mit dem Wasser oder dem gelösten Salz derart reagieren, daß neue Ionen gebildet werden; beispielsweise könnte recht wohl die Reaktion stattfinden: $J_2 + H_2O = HJ + JOH$, die also zum Auftreten von Wasserstoffionen führen müßte. Diese Ionen nun, welcher Art sie auch sein mögen, würden von der belichteten Jodsilberfläche, an der sie entstehen, in die freie Flüssigkeit sowohl wie in das Jodsilber hineindiffundieren und so Erscheinungen von der Art der tatsächlich beobachteten hervorrufen müssen. Mit dieser Auffassung aber ist gar nicht zu vereinbaren die außerordentlich schnelle Einstellung des Widerstandes bei plötzlicher Belichtungsänderung; weiter unten sind Versuche eingehender zu besprechen, die erkennen lassen, daß bei Verdunkelung der Jodsilbermembran bereits nach weniger als $^1/_{100}$ Sekunde merklich der definitive Dunkelwiderstand erreicht ist. Diese rapide Abnahme des durch Belichtung erworbenen Leitvermögens ist ganz unabhängig von der Dauer der vorhergehenden Bestrahlung, sie wird auch dann nicht geringer beobachtet, wenn die Jodsilbermembran 1 Stunde und mehr der Lichtwirkung ausgesetzt war, wenn also unzweifelhaft das Konzentrationsgefälle der durch Belichtung an der Grenzfläche Flüssigkeit–Jodsilber entstehenden und von dort nach beiden Seiten fortdiffundierenden Ionen zeitlich stationär geworden ist, d. h. den kleinsten, durch die Verhältnisse bedingten Endwert angenommen hat. Das deutet unverkennbar darauf hin, daß diese Ionen nicht nur deshalb von ihrem Entstehungsort verschwinden, weil sie in die Umgebung diffundieren, sondern daß sie überhaupt nur bei Belichtung des Jodsilbers existenzfähig sind, also bei Verdunkelung auf irgendeine Weise neutralisiert werden. Die Reaktion, welche die „Lichtionen“ liefert, muß sowohl im einen wie im anderen Sinne mit großer Geschwindigkeit verlaufen, bis eine Konzentration erreicht ist, die im Gleichgewicht steht mit dem belichteten bez. dunklen Jodsilber. *Es muß also ein im chemischen Sinne wahrscheinlich reversibler Vorgang angenommen werden, der bei*

Digitized by Google

Belichtung des Systems Flüssigkeit–Jodsilber unmittelbar Ionen erzeugt.[1])

Noch bleibt die Frage zu erörtern, welches Medium im Innern der Jodsilbermembran die Elektrizitätsleitung übernimmt. Da bei den, wie schon bemerkt, trüben, optisch inhomogenen Jodsilberschichten die Diskontinuitäten des Brechungsexponenten solche des Stoffes anzeigen, so liegt die Vermutung nahe, daß in die kapillaren Sprünge, von welchen die ganze Jodsilbermasse durchsetzt zu denken ist, die Flüssigkeit eindringt und so dem Jodsilber ein scheinbares Leitvermögen erteilt. Daran ist um so eher zu denken, als das reine, trockne Jodsilber keine von Null erkennbar abweichende Leitfähigkeit besitzt.[2]) Erfährt nun die mit dem Jodsilber im Gleichgewicht stehende Flüssigkeit bei Belichtung eine Konzentrationszunahme irgendwelcher in ihr vorhandenen Ionen, etwa dadurch, daß das belichtete Jodsilber ein höheres Löslichkeitsprodukt besitzt als das unbelichtete, so wird die Widerstandsabnahme der Membran bei Belichtung ohne weiteres verständlich. Was die Potentialänderungen angeht, so würde eine von der geschilderten Erwägung ausgehende Erklärung, die ja den Grund für irgendeine Unsymmetrie beibringen muß, noch die Hypothese hinzuzufügen haben, daß die Beweglichkeit der im Licht gebildeten Ionen im Innern der kapillaren Räume eine andere ist als in der freien Flüssigkeit. Inwieweit andere Erscheinungen, etwa diejenigen der Strömungsströme und verwandte, eine solche Annahme — Abhängigkeit der Ionenbeweglichkeiten in Kapillaren von der Weite der letzteren — erfordern, ist noch wenig aufgeklärt;

---

1) Übrigens konnte direkt nachgewiesen werden, daß Wasserstoffionen, die deswegen besonders verdächtig erscheinen, weil sie schon in geringer Konzentration vermutlich starke Zunahme des Leitvermögens der Membran herbeiführen würden, bei den Potential- und Widerstandsänderungen durch Belichtung nicht merklich beteiligt sein können, denn in verdünnter Säure ($n/100$ HCl) treten diese Erscheinungen jedenfalls nicht in geringerem Grade auf wie in neutralen, indifferenten Flüssigkeiten ($n/100$ KNO_3).

2) C. Fritsch, Wied. Ann. **60.** p. 300. 1897 findet, daß AgCl und AgBr in reinem, trocknem Zustande äußerst schlechte Leiter sind; ähnlich konnte ich für Jodsilber unter denselben Verhältnissen konstatieren, daß sein Leitvermögen unmeßbar klein ist.

Digitized by Google

jedenfalls ist die Möglichkeit nicht abzuweisen, daß der Reibungswiderstand für ein Ion durch eine sehr nahe feste Wand vergrößert wird und daß dieser Einfluß für verschiedene Ionen verschieden ist. Dann wäre es offenbar denkbar, aus der skizzierten Auffassung qualitativ ein Verständnis für die beobachteten Tatsachen zu gewinnen.

Aber es leuchtet ein, daß die maßgebende Rolle, welche die erwähnte Annahme den kapillaren Räumen zuschreibt, eine außerordentliche Inkonstanz der Erscheinungen würde erwarten lassen; insbesondere müßte man vermuten, daß die Belichtungspotentiale bei verschiedenen Membranen unter sonst gleichen Umständen sehr verschieden ausfallen. Denn nach dem Negativen, was man bisher über den Einfluß der Kapillarweite auf die Beweglichkeit der Ionen weiß, ist zu schließen, daß ein solcher, wenn überhaupt, dann erst bei äußerst engen Röhren auftreten kann; er wird sich also bei absolut geringer Änderung der Weite verhältnismäßig sehr stark verschieben. Demgegenüber ist aber zu betonen, daß bei verschiedenen Membranen die meisten Erscheinungen, und zwar gerade diejenigen, die offenbar einfachen und durchsichtigen Prozessen entsprechen, nicht nur qualitativ, sondern im großen und ganzen auch quantitativ gute Übereinstimmung zeigen; und zwar gilt dies nicht nur für Membranen, die nach demselben Verfahren gewonnen sind, sondern auch für solche, die auf ganz verschiedene Weise, z. B. elektrolytisch und im Joddampf erzeugt wurden, bei denen also gleiche Weite der kapillaren Räume ganz unwahrscheinlich ist. So ergab sich bei Durchdringung mit $n/100$ KJ-Lösung das Leitvermögen einer elektrolytisch hergestellten Membran $= 5{,}7 \cdot 10^{-6}$ Ohm^{-1} cm^{-1}, während eine im Dampf erzeugte Jodsilberschicht den Wert $4{,}9 \cdot 10^{-6}$ Ohm^{-1} cm^{-1} lieferte (das Leitvermögen der $n/100$ KJ-Lösung ist ca. $1200 \cdot 10^{-6}$ Ohm^{-1} cm^{-1}). Auch erwies sich selbst für solche, nach verschiedenen Verfahren gewonnene Platten das Verhältnis von Potentialänderung und Widerstandsänderung unter gehöriger Berücksichtigung etwa verschiedener Dicken der Membranen als so ähnlich, daß man unmöglich ein so variables Moment, wie es doch in diesen Fällen die Kapillarweite sein würde, als maßgebenden Faktor betrachten kann. Alles spricht vielmehr dafür, daß der Einfluß der Kapillaren

Digitized by Google

verschwindend ist und daß im Innern der Membran dem festen Jodsilber die Rolle des Elektrolyten zukommt. *Man hat sich also das Jodsilber als ein mit dissoziierender Kraft ausgerüstetes Lösungsmittel zu denken, in dem Ionen merkliche Beweglichkeiten besitzen.*[1])

7. Die ersten Versuche (3) mit den Jodsilbermembranen waren mit weißem Licht angestellt worden. Dabei fiel bald auf, daß Potential- und Widerstandsänderungen bei Häufung der jeweils etwa 20 bis 30 Sekunden dauernden Belichtungen eine deutliche Zunahme zeigten: es hatte den Anschein, als ob durch vorhergehende Belichtung die photoelektrische Empfindlichkeit der Membran zunehme. Noch deutlicher trat dies Verhalten hervor, als die durch die Strahlung einer Nernstlampe erzeugten Potentialänderungen gemessen wurden in Zeitintervallen von je 5 Minuten, während deren intensives Bogenlicht auf die Membran fiel; die Potentialänderung bei Einwirkung der Nernstlampenstrahlung erreichte dann schließlich das 3- bis 4fache des vor aller Anwendung des Bogenlichtes gefundenen Wertes. Es mußte nun von Bedeutung sein, den Einfluß verschiedenfarbiger Strahlung nach dieser Richtung kennen zu lernen.

An einer bis dahin vor aller Lichtwirkung geschützten Jodsilbermembran wurden die Potentialänderungen beobachtet, die durch Belichtung mit einer Nernstlampe entstanden, vor die man verschiedene Farbgläser schieben konnte; und diese Messungen wurden wiederholt, nachdem je 5 Min. lang eine Bestrahlung der Membran mit rotem, blauem, violettem und weißem intensiven Bogenlicht stattgefunden hatte. Der empfindlichkeitssteigernde Einfluß der Nernstlampenstrahlung darf in Anbetracht der kurz dauernden Einwirkung vernachlässigt werden; die auftretenden Potentialdifferenzen sind zwar gering, aber doch recht zuverlässig, da die angegebenen Werte Mittel aus je acht unmittelbar aufeinander folgenden Belichtungen

1) Daß geschmolzenes und dann wieder erstarrtes Jodsilber, auch bei Zimmertemperatur, eine wenn auch äußerst geringe Leitfähigkeit, und zwar elektrolytische besitzt, hat W. Kohlrausch, Wied. Ann. 17. p. 642. 1882 durch direkte Zersetzung nachgewiesen. Allerdings ist man bei so behandeltem Jodsilber nicht sicher, inwieweit es durch Jodür etc. verunreinigt ist.

Digitized by Google

darstellen. Die folgende Tabelle enthält die in den verschiedenen Fällen beobachteten Elektrometerausschläge in Zentimetern.

Einfluß verschiedenfarbiger Vorbelichtung auf die durch verschiedenfarbige Strahlung erzeugten Potentialänderungen.

Potentialänderung für	Nachdem je 5 Min. eingewirkt hatte: Kein	Rotes	Blaues	Violettes	Weißes
			Bogenlicht		
Rotes Nernstlicht	0,06	0,06	0,14	0,44	0,45
Blaues „	0,24	0,26	0,38	0,84	0,85
Violettes „	0,88	0,90	0,93	0,99	0,96
Weißes „	1,18	1,23	1,58	3,06	2,98

Die Tabelle läßt auf das deutlichste erkennen, daß *die photoelektrische Empfindlichkeit der Membran gegen langwelliges Licht durch kurzwellige Bestrahlung ganz bedeutend erhöht wird.* So ist nach violetter Vorbelichtung die Potentialänderung für rote Bestrahlung auf das 7 fache desjenigen Wertes gestiegen, der an der bis dahin unbelichteten Membran erhalten wurde; demgegenüber ist die Empfindlichkeit gegen violettes Licht nur auf das 1,1 fache angewachsen. Empfindlichkeitssteigernden Einfluß besitzt vorzugsweise das stark absorbierbare violette Licht; rote Bestrahlung ruft diese Wirkung in ungleich geringerem Grade hervor.

8. Das im vorstehenden geschilderte Verhalten der Jodsilbermembran zeigt eine ganz unverkennbare Ähnlichkeit mit Erscheinungen, die Becquerel[1]) an seinen Elektroden beobachtete. Wenn er eine mit Chlor- oder Jodsilber, das bis dahin unbelichtet war, bedeckte Platinplatte durch das Spektrum, bei Rot beginnend, hindurchbewegte, konnte er im Rot, Gelb, Grün und Hellblau zunächst keine Wirkung beobachten, erst im Dunkelblau trat ein meßbarer photoelektrischer Strom auf, der im Violett kräftig anstieg. Wurde nun aber diese Platte nach ihrer Behandlung mit violettem Licht in die minder abgelenkten Spektralregionen zurückgeführt, so entstanden nunmehr hier, wo vorher jede Wirkung fehlte, sehr erhebliche photoelektrische Ströme. Und wenn schließlich ein Zustand erreicht war, der sich durch weitere Behandlung im Violett

1) E. Becquerel, La lumière 2. p. 139. 1868.

Digitized by Google

nicht mehr veränderte, so zeigte sich die Empfindlichkeit für Violett ebenso groß wie zu Anfang, während sie für die längeren Wellen außerordentlich gestiegen war. Ähnliches hatte Becquerel schon für die photographische Wirkung gefunden; er konnte feststellen, daß eine zunächst gegen langwelliges Licht unempfindliche Chlor- oder Jodsilberplatte eine deutliche Empfindlichkeit für diese selbe Strahlung gewonnen hat, wenn sie mit violettem Licht behandelt worden ist. Da ihm hier das rote, gelbe und grüne Licht einen Prozeß, der vom violetten begonnen worden war, fortzuführen schien, bezeichnete er die kurzwelligen Strahlen als „rayons excitateurs", die langwelligen als „rayons continuateurs". Über die Ursache dieser Erscheinungen gibt Becquerel nichts an; er sagt nur: „On pourrait exprimer ce fait en disant que la substance, une fois qu'elle a reçu un commencement d'impression, est pour ainsi dire une autre substance impressionable et se trouve impressionée entre d'autres limites de réfrangibilité".[1]) Soviel ich sehe, scheint man jetzt allgemein anzunehmen, daß die im violetten Licht durch Reduktion entstehende niedere Oxydationsstufe des Silberhaloids es sei, welche die Erweiterung des Empfindlichkeitsbereiches auf längere Wellen herbeiführe; in der Tat muß derselben ja bei einer anderen selektiven Absorption eine andere spektrale Empfindlichkeit als dem normalen Haloid zukommen.

Die außerordentliche Ähnlichkeit der oben geschilderten, an Jodsilbermembranen gemachten Beobachtungen mit den Becquerelschen Befunden läßt für beide Erscheinungen die gleiche Ursache vermuten. Würde nun für die gegenwärtig behandelten Membranen die zuletzt erwähnte Auffassung zutreffend sein, würde also die durch violette Vorbelichtung erworbene Empfindlichkeit gegen rote, grüne und hellblaue Strahlung durch Bildung eines mit größerer optischer Absorption ausgerüsteten Jodürs veranlaßt sein, so wäre zu erwarten, daß bei Zusatz von freiem Jod zu der die Membran bespülenden Flüssigkeit die Empfindlichkeitssteigerung infolge der violetten Belichtung überhaupt nicht oder doch in viel geringerem Maße auftritt, bez. wenn der Jodzusatz nach der Vorbelichtung ge-

1) E. Becquerel, l. c. p. 85.

Digitized by Google

schieht, daß die bereits erworbene Empfindlichkeit sofort zurückgeht.

Bei Versuchen, die nach dieser Richtung angestellt werden, ist wohl zu beachten die optische Absorption in der Jodlösung; dieselbe ist nur für lange Wellen unerheblich, für die übrigen muß sie in geeigneter Weise kompensiert werden. Das geschah folgendermaßen. Zunächst war in der einen Hälfte des Doppeltroges (Fig. 2), etwa in *A*, an die Innenseite der Verschlußplatte *d* ein Glaszylinder angekittet, dessen polierte Endfläche von der Oberfläche der Jodsilbermembran *M* einen geringen Abstand, etwa 5—6 mm hatte; dadurch wurde die Dicke der absorbierenden Flüssigkeitsschicht überhaupt gering. Dann wurde vor den Belichtungstrog *A B* in den Strahlengang ein Spiegelglastrog eingeschaltet, dessen lichte Weite durch eingelegte Glasplatten sehr genau gleich dem Abstand zwischen der Jodsilbermembran *M* und der Endfläche des erwähnten Glaszylinders gemacht war. Befand sich nun in *A* die jodfreie Flüssigkeit, so wurde der Spiegelglastrog mit dem jodhaltigen Elektrolyten gefüllt; nachher fand ein Austausch der Flüssigkeiten statt.

Nachdem nun, während in *A* kein freies Jod anwesend war, violette Vorbelichtung die Empfindlichkeit der Membran gegen langwellige Bestrahlung entsprechend erhöht hatte, wurde die jodhaltige Flüssigkeit ($n/100$ KJ + $n/1000$ J_2) aus dem Spiegelglastrog nach *A* gebracht und sofort die Empfindlichkeit abermals ermittelt. Da aber zeigte sich nicht, wie erwartet wurde, eine Abnahme derselben im roten, gelben und grünen Spektralbereich, sondern es trat eine außerordentlich intensive Steigerung hervor; so fand sich z. B. die Potentialänderung für grüne Bestrahlung jetzt etwa 3 mal so groß als vor dem Jodzusatz. Wurde nun abermals violett belichtet, so ergab sich danach die Potentialänderung bei Bestrahlen mit den übrigen Farben noch bedeutend größer, um aber sofort stark abzunehmen, als die jodhaltige Flüssigkeit in *A* gegen die jodfreie im Spiegelglastrog ausgetauscht wurde. Zahlreiche, nach verschiedenen Richtungen variierte Versuche lieferten stets, und zwar nicht nur bezüglich der Potential-, sondern ebenso deutlich bezüglich der Widerstandsänderungen, dasselbe Resultat: Zusatz von freiem Jod zum flüssigen Elektrolyten

Digitized by Google

erhöht unter allen Umständen die photoelektrische Empfindlichkeit der eintauchenden Jodsilbermembran gegen sämtliche Farben, und diese Empfindlichkeit läßt sich für das langwellige Licht durch Vorbehandlung mit violetter Strahlung immer noch beträchtlich weiter steigern. *Damit ist der Beweis geliefert, daß sicher nicht die Abgabe von Jod seitens des AgJ und Bildung eines jodärmeren Produktes, als es das normale Jodid ist, Ursache für die durch violette Bestrahlung erworbene Steigerung der Empfindlichkeit gegen das langwellige Licht sein kann;* und weiter scheint es hiernach mehr als zweifelhaft zu sein, ob man den oben erwähnten, von Becquerel beschriebenen Erscheinungen die genannte Deutung geben darf.

Aber vielleicht wäre an die Bildung eines jodreicheren Produktes zu denken. Auch in anfänglich jodfreier Flüssigkeit wird ja von belichtetem Jodsilber Jod abgeschieden, so daß dieses, dessen empfindlichkeitssteigernde Wirkung nach Obigem feststeht, nunmehr auf das normale Jodid derart reagieren könnte, daß ein neuer, rot- etc. empfindlicher Stoff entsteht. Aber auch diese Auffassung wird den Tatsachen nicht gerecht. Während nämlich, worauf in einem späteren Abschnitt noch zurückzukommen sein wird, die Empfindlichkeit gegen violette Bestrahlung durch Zusatz von freiem Jod bedeutend steigt, hat, wie schon aus der mitgeteilten Tabelle hervorging, eine violette Vorbelichtung nur geringen Einfluß auf die Violettempfindlichkeit selbst. Schon danach ist es unwahrscheinlich, daß die durch violettes Licht bewirkte Jodausscheidung allein die Empfindlichkeitssteigerung im Rot, Gelb, Grün und Blau verursachen könnte; ganz unmöglich aber erscheint diese Annahme bei genauerer Betrachtung der Zahlenwerte. So ergab ein Versuch in jodhaltiger Flüssigkeit ($n/100\,KJ + n/8000\,J_2$) eine Änderung des Widerstandes der Jodsilbermembran bei grüner Belichtung von 8,5 Proz., bei violetter um 3,0 Proz.; als aber dann das freie Jod aus dem Troge *A* entfernt worden war, und nunmehr 20 Min. lang Bestrahlung mit intensivem violetten Bogenlicht stattgefunden hatte, wurde die Widerstandsänderung im grünen Licht zu 31,0 Proz., im violetten zu 1,4 Proz. gefunden. Da bei diesen Versuchen die Violettempfindlichkeit in der jodhaltigen Flüssigkeit viel größer ist als nach violetter Vorbelichtung in der jodfreien, darf mit

Digitized by Google

Sicherheit angenommen werden, daß die Konzentration des freien Jods in und an der Oberfläche der Jodsilbermembran im ersten Fall bei weitem überwiegt. Trotzdem ist die Grünempfindlichkeit im zweiten Fall ganz bedeutend höher, ein strikter Beweis, *daß dieselbe nicht allein von der Konzentration des freien Jods abhängt, sondern auch durch irgendwelchen an die Wirkung vornehmlich violetten Lichtes geknüpften Prozeß gewonnen wird.* Vorläufig soll dieser Vorgang als Bildung eines neuen, gegen langwelliges Licht in dem in vorliegender Arbeit benutzten Sinne photoelektrisch empfindlichen Stoffs bezeichnet werden, wobei es unentschieden bleibt, ob dieser Stoff durch chemische oder rein physikalische Prozesse entsteht.

9. Diejenige Empfindlichkeitssteigerung in sämtlichen Farben des Spektrums, die durch den Zusatz freien Jods zur Flüssigkeit bewirkt wird, ist konstant, sie hält so lange an, als man eben die Jodkonzentration nicht erniedrigt. Ganz anders steht es mit der Empfindlichkeitszunahme, die durch violette Vorbelichtung erworben wurde; diese beginnt sofort nach Unterbrechung der violetten Bestrahlung abzufallen, um nach einer Zeit, die von der Dauer und Intensität der Vorbelichtung abhängt, in den untersuchten Fällen übrigens niemals 24 Stunden überschritt, den alten, vor der violetten Vorbelichtung gefundenen Wert wieder zu erreichen. Fig. 5 stellt zwei an derselben Membran gewonnene Kurven dar, die den zeitlichen Verlauf der durch dieselbe rote Nernstlampenstrahlung bewirkten Potentialänderungen erkennen lassen. Für beide Kurven ist bei $t = 0$ die violette Vorbelichtung unterbrochen worden; der Unterschied liegt darin, daß bei der unteren Kurve die violette Vorbelichtung 4 Min., bei der oberen 10 Min. gedauert hatte. Der Abfall geschieht um so schneller, je höher der Ordinatenwert ist, und zwar scheint der Differentialquotient für eine und dieselbe Kurve annähernd proportional zu sein mit dem Überschuß der Ordinate über den der ausgedunkelten Platte zukommenden Wert, der durch die gestrichelte Horizontale angedeutet ist und an den asymptotische Annäherung stattfindet. Weiter folgt aus den Kurven, daß beim gleichen Ordinatenwert die Abfallgeschwindigkeit geringer wird, wenn die Dauer der violetten Vorbelichtung größer gewählt war.

Digitized by Google

Im Sinne der oben gemachten Annahme eines durch violette Belichtung gebildeten neuen Stoffs sind die zuletzt besprochenen Erscheinungen leicht zu interpretieren: *dieser Stoff verschwindet im Dunkeln mit einer Geschwindigkeit, die seiner Konzentration annähernd proportional ist.* Zweifellos wird man annehmen müssen, daß er in das Jodsilber oder in die Flüssigkeit hinein zu diffundieren vermag, so daß hierdurch seine in der oberflächlichen Schicht der Membran bestehende Konzentration, die ja in erster Linie für das auftretende Be-

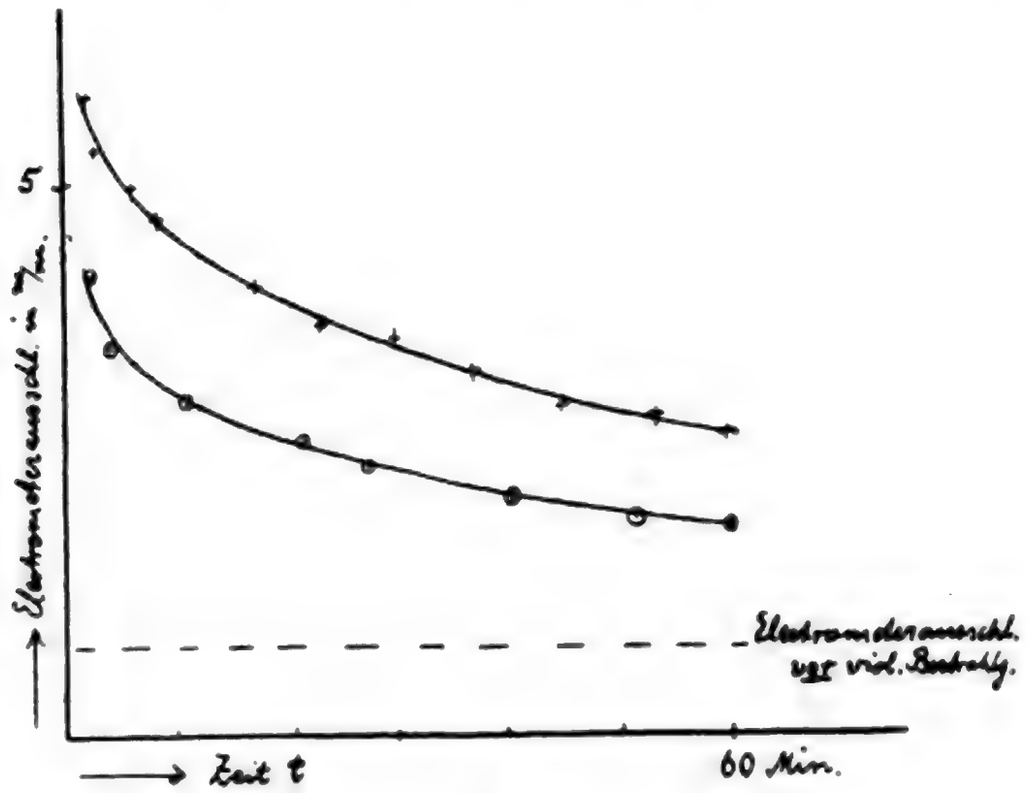


Fig. 5.

lichtungspotential maßgebend sein wird, abnimmt, und zwar um so schneller, je weniger noch vom Stoff erzeugt wurde und wegdiffundieren konnte, je größer also das Konzentrationsgefälle am Erzeugungsorte ist. Aber daß diese Diffusion der einzige Grund für das Verschwinden des Stoffs von der Vorderfläche der Membran und damit für das Sinken der Belichtungspotentiale im Rot etc. bildet, muß als sehr unwahrscheinlich bezeichnet werden, denn dann müßte doch bei genügender Dauer der violetten Vorbelichtung eine Sättigung des ganzen Systems Flüssigkeit–Jodsilber mit dem Stoff stattfinden, minde-

Digitized by Google

stens müßte nach kürzerer oder längerer Zeit die Rotempfindlichkeit der ausgedunkelten Membran merklich zugenommen haben, was aber durchaus nicht der Fall ist. Viel wahrscheinlicher also erscheint es, *daß der Stoff im Dunkeln überhaupt nicht beständig ist, sondern eine völlige Umwandlung erfährt und dabei wieder seine Ausgangsprodukte liefert.*

Wird die violette Vorbelichtung länger und länger ausgedehnt, so nimmt die Neigung der Abfallkurve immer geringere Werte an, ohne indes Null zu werden. Trägt man die für eine gewisse geringe Zeit, etwa 1 Minute, nach Beendigung der violetten Vorbelichtung für eine bestimmte rote oder grüne etc. Strahlung gefundene Potentialänderung als Funktion der Dauer der vorhergehenden violetten Belichtung auf, so gewinnt man eine Kurve, die anfangs erheblich ansteigt und dann nach mehr oder weniger langer Zeit konstant wird; die entsprechende Kurve für die Widerstandsänderungen dagegen scheint nach Durchlaufen eines Maximums ganz langsam zu fallen.

10. Oben war angenommen worden, daß der Stoff, der, durch violette Bestrahlung gebildet, die Ursache für die Empfindlichkeitssteigerung im langwelligen Spektralbereich sein sollte, in die Flüssigkeit oder in das feste Jodsilber zu diffundieren vermöge; es lassen sich Beweise dafür erbringen, daß *dieser Stoff jedenfalls im Jodsilber durch Diffusion sich verbreitet.* Schon die Tatsache, daß etwa grünes Licht den Widerstand einer violett vorbelichteten Membran ganz erheblich herabzusetzen vermag, weist darauf hin. In einem früher angeführten Beispiel war für solchen Fall die Abnahme des Widerstandes im grünen Licht zu 31 Proz. angegeben; unter geeigneten Umständen können noch erheblich größere Werte beobachtet werden. Das alles ist aber ganz unerklärlich, wenn man annimmt, der Stoff sei nur dort zu finden, wo er erzeugt worden ist; denn wegen des außerordentlich starken Absorptionsvermögens des Jodsilbers für die violette Strahlung kann diese in die Membran nur bis zu ganz geringer Tiefe eindringen, die völlig verschwindet gegen die im angezogenen Beispiel zu 0,3 mm gewählte Gesamtdicke. Daher würde der Membranwiderstand im grünen Licht, auch wenn dieses in der violett vorbelichteten Schicht ein praktisch unendlich großes Leitvermögen ent-

Digitized by Google

stehen ließe, nur ganz unwesentlich vom Dunkelwiderstand abweichen können, falls eben der grün-empfindliche Stoff nur an den Stellen vorhanden wäre, die vom violetten Licht erreicht worden waren. Es folgt also daraus, daß dieser Stoff in viel größeren Tiefen der Membran anzutreffen sein, d. h. sich mit merklicher Geschwindigkeit im Jodsilber verbreiten muß.

Diese Diffusionsgeschwindigkeit ist sogar recht bedeutend. Wäre sie gering, dann müßte auch eine ursprünglich völlig symmetrische, also etwa eine durch Behandlung im Joddampf erzeugte Membran, nachdem sie von einer Seite violette Vorlichtung erfahren hat, bei nachfolgender grüner Bestrahlung beiderseits ganz verschiedene photoelektrische Empfindlichkeit zeigen, da auch das grüne Licht, obwohl für dieses der Absorptionskoeffizient von Jodsilber sehr klein ist, wegen der vielfachen Reflexionen im trüben Medium nach der Tiefe merklich abnimmt. Aber bereits 5 Minuten nach Beendigung einer 5 Minuten dauernden violetten Vorbelichtung ergab sich die Widerstandsänderung einer solchen Membran für grüne Bestrahlung beiderseits gleich groß, so daß also schon nach so kurzer Zeit die Verteilung des grün-empfindlichen Stoffs durch die ganze Membran hindurch gleichmäßig geworden war.

Der Frage, ob auch die Flüssigkeit in irgendeiner Weise beim Verschwinden des rot- etc. empfindlichen Stoffs aus der Jodsilbermembran beteiligt ist, kann man dadurch näher treten, daß man den Einfluß untersucht, den eine stete Erneuerung der Flüssigkeit an der Jodsilberoberfläche durch kräftiges Rühren ausübt. Ein solcher Einfluß ist in der Tat unzweideutig nachzuweisen. Die im Dunkeln stattfindende Abnahme einer durch violette Vorbelichtung erzielten photoelektrischen Empfindlichkeit für Rot etc. geschah unverkennbar schneller bei andauerdem Rühren als ohne solches; ja im letzteren Falle stieg die durch vorhergehendes Rühren bereits herabgesetzte Potentialänderung für rote Strahlung zunächst wieder um ein geringes an. Die Versuche ergaben für alle Farben dasselbe Resultat; sie beweisen, *daß entweder der lichtempfindliche Stoff in die Flüssigkeit tritt und durch Rühren schneller von der Jodsilberoberfläche entfernt wird, oder daß das Wasser bez. die in*

Digitized by Google

ihm gelösten Salze bei der Umwandlung des Stoffs in unempfindliche Produkte aktiv beteiligt sind.

11. Schon bei Betrachtung der früher mitgeteilten Tabelle über den Einfluß verschiedenfarbiger Vorbelichtung auf die Empfindlichkeit fällt auf, daß letztere, nachdem sie durch eine 5 Minuten dauernde violette Vorbelichtung auf erhebliche Werte gesteigert worden ist, durch eine darauf folgende Behandlung mit weißem Licht, das doch die wirksame Strahlung mindestens nicht in geringerem Maße enthalten kann als das violette Licht, nicht mehr erheblich ansteigt, obwohl, wie sonst mehrfach angegebene Zahlen erkennen lassen, noch keineswegs das überhaupt erreichbare Empfindlichkeitsmaximum hergestellt ist. Eine Erklärung würde sofort gegeben sein, wenn sich nachweisen ließe, daß die Wirkung der roten, gelben, grünen und blauen Strahlen derjenigen der violetten entgegengesetzt ist, d. h. daß eine durch violette Vorbelichtung gewonnnene Empfindlichkeit durch Bestrahlung mit den anderen Farben wieder vernichtet wird. Und das ist in der Tat in höchst auffallendem Maße der Fall. Von den hierher gehörigen Versuchen mögen zunächst einige, die mit rotem Licht angestellt waren, Erwähnung finden. Es wurde die durch das rote Licht der Nernstlampe bewirkte Potentialverschiebung zunächst 2 Minuten nach Beendigung einer 5 Minuten dauernden Bestrahlung mit violettem Bogenlicht gemessen, und sodann die Bestimmung wiederholt, nachdem die Membran 10 Minuten lang entweder im Dunkeln gestanden hatte (Fall *a*), oder von intensivem roten Bogenlicht getroffen worden war (Fall *b*); für beide Fälle wurden die Quotienten *n* der ermittelten Werte gebildet. Mehrere solcher *a*- und *b*-Versuche wurden unmittelbar nacheinander, stets wieder in der beschriebenen Weise, angestellt. Nach dem früher Erwähnten leuchtet ein, daß für die gleichen Umstände die genannten Quotienten *n* bei Wiederholung der Versuche abnehmen müssen, da sie sich ja in dem Maße, als durch die verlängerte Einwirkung des violetten Lichtes das Maximum der Empfindlichkeit erreicht und ihre Abfallgeschwindigkeit verringert wird, dem Grenzwert 1 nähern. Vier aufeinander folgende Versuche ergaben die nachstehenden Resultate:

Fall	*a*	*b*	*b*	*a*
n =	1,34	1,65	1,62	1,25

Digitized by Google

Für einen bezüglich der violetten Vorbelichtung mittleren Zustand der Platte ergibt also:

$$\text{Fall } a\text{: } n = 1{,}30; \quad \text{Fall } b\text{: } n = 1{,}64$$

d. h. *die Abnahme der durch violette Vorbelichtung erworbenen Rotempfindlichkeit findet merklich schneller statt im roten Licht als im Dunkeln.*

Wird die violette Vorbelichtung über genügende Zeit ausgedehnt, so ist die Abfallkurve der Rotempfindlichkeit auch zu Anfang, wenn also diese selbst noch erhebliche Werte besitzt, so flach und wenig gekrümmt, daß sie für kleine Zeitintervalle nahe durch eine Gerade ersetzt werden kann; in diesem Falle ist eine Extrapolation statthaft, die dann den Einfluß einer eingeschobenen Rotbelichtung auf die Rotempfindlichkeit exakter anzugeben erlaubt. Eine halbe Stunde nach Beendigung einer langdauernden violetten Vorbelichtung wurde mit der Beobachtung des zeitlichen Verlaufs der Rotempfindlichkeit, gemessen durch die für rotes Nernstlicht auftretende Potentialdifferenz, begonnen; zwischen den einzelnen Messungen war die Membran dunkel gehalten. Dann wurde 7 Minuten lang mit intensivem roten Bogenlicht bestrahlt und darauf abermals, wie vorher, die Abnahme der Rotempfindlichkeit verfolgt; die nunmehr gefundenen Werte lagen erheblich tiefer als die aus der ersten Kurve für die gleichen Zeiten extrapolierten. Aus der Verschiebung der beiden Kurvenstücke gegeneinander und den Neigungsverhältnissen läßt sich berechnen, daß während der eingeschobenen Rotbelichtung die Rotempfindlichkeit um ebensoviel abgenommen hat, wie es in etwa der 3—4 fachen Zeit im Dunkeln geschehen wäre.

Sehr deutlich läßt Fig. 6 die Änderung in der Abfallgeschwindigkeit der Grünempfindlichkeit durch Einwirkung grünen Bogenlichtes erkennen. Die Kurven stellen den zeitlichen Verlauf der durch grünes Bogenlicht bewirkten Potential- und Widerstandsänderungen dar; zeitweise wurde die Membran zwischen den einzelnen Beobachtungen im Dunkeln gehalten, empfing also grünes Licht nur während der kurzen Zeiten, die für die Messung notwendig waren („Membran im Dunkeln"), zeitweise wurde sie dauernd grün belichtet bis auf die wenigen Sekunden, die für die Ablesung der Dunkelwerte von Potential

Digitized by Google

und Widerstand erforderlich sind („Membran im grünen Licht"). Nullpunkt der Zeitskala ist Schluß der violetten Vorbelichtung; die Potentialänderungen ΔV sind in Millivolt, die Widerstandsänderungen ΔW in Prozent des Dunkelwiderstandes angegeben.

Aus den mitgeteilten Versuchen folgt, daß der auch schon im Dunkeln spontan stattfindende Abfall einer durch violette Vorbelichtung erworbenen photoelektrischen Empfindlichkeit gegen rote oder grüne Bestrahlung durch Einwirkung intensiven roten bez. grünen Lichtes ganz erheblich beschleunigt wird; es entsteht nun die Frage, ob eine solche Abnahme der Empfindlichkeit für irgendeine Farbe nur erzielt werden

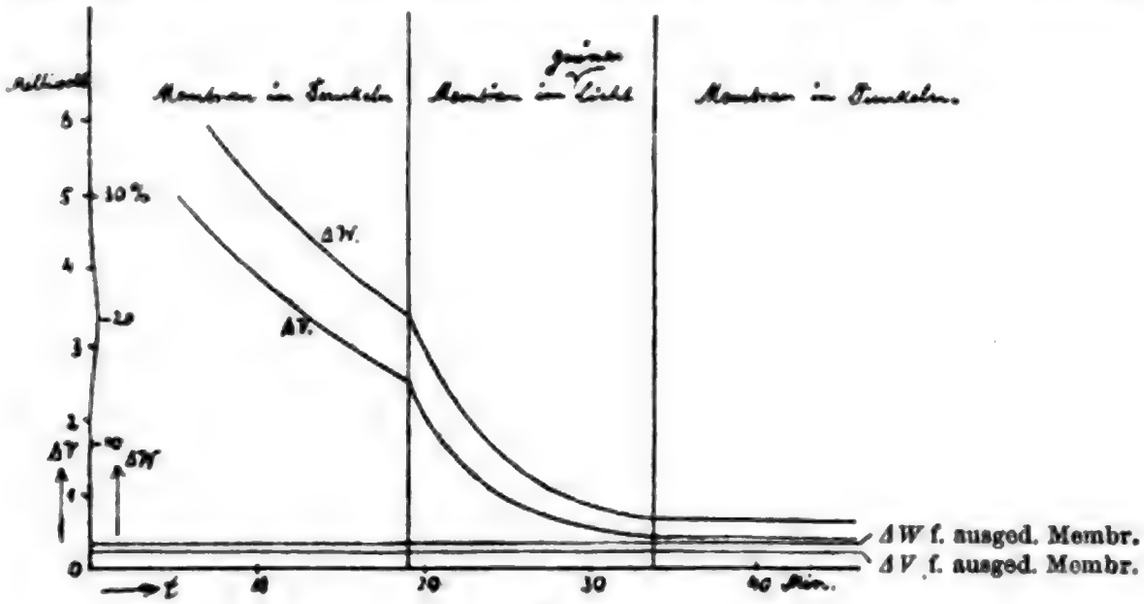


Fig. 6.
Bis $t = 0$ violette Vorbelichtung.

kann durch Bestrahlung mit dieser selben Farbe, oder ob die Veränderungen der Jodsilbermembran, die in Licht von bestimmter Wellenlänge geschehen und zur Herabminderung der Empfindlichkeit gegen Licht eben dieser Art führen, durchgängig auch die Empfindlichkeit der Platte für die übrigen Spektralfarben von Rot bis Blau verringeren. Die Frage konnte im letzteren Sinne entschieden werden: es zeigte sich ganz allgemein, daß *die Überschüsse der bestimmten farbigen Belichtungen zukommenden Potentialdifferenzen über die entsprechenden, an der nicht vorbelichteten bez. gut ausgedunkelten Membran beobachteten Werte einander merklich proportional bleiben, wie auch immer durch Einwirkung irgendwelcher Vorbelichtungen die*

Digitized by Google

Empfindlichkeiten selbst geändert werden mögen. Insbesondere auch dann, wenn die Empfindlichkeit für irgendeine Farbe durch Belichtung mit eben dieser herabgesetzt worden ist, wurde stets eine dementsprechende Abnahme für die übrigen langwelligen Lichtarten festgestellt. Zum Belege seien die folgenden Zahlen angeführt. Eine Membran ergab nach mehrtägigem Stehen im Dunkeln bei Einwirkung von rotem bez. grünem Nernstlicht Potentialänderungen, welche die Elektrometerausschläge 0,02 bez. 0,27 hervorriefen. Dann wirkte eine Stunde lang intensives violettes Bogenlicht auf die Membran ein und erhöhte die Empfindlichkeit sehr erheblich; die Elektrometerausschläge waren nunmehr, durch Interpolation berechnet für einen und denselben Zeitpunkt, 0,88 für die rote und 4,25 für die grüne Bestrahlung. Endlich wurde die Membran 15 Minuten lang mit intensivem grünen Bogenlicht behandelt; danach fanden sich, wieder für denselben Zeitpunkt, Elektrometerausschläge von 0,15 bez. 0,90. Die oben erwähnten Überschüsse der Potentialänderungen über die entsprechenden, an der ausgedunkelten Membran beobachteten Werte sind also für die rote bez. grüne Belichtung $0{,}88 - 0{,}02 = 0{,}86$ bez. $4{,}25 - 0{,}27 = 3{,}98$ *vor* Einwirkung des grünen Bogenlichtes, und $0{,}15 - 0{,}02 = 0{,}13$ bez. $0{,}90 - 0{,}27 = 0{,}63$ *nach* eben dieser. Somit wird durch Bestrahlung mit Grün dieser Überschuß herabgesetzt für rotes Nernstlicht im Verhältnis $0{,}86 : 0{,}13 = 6{,}6 : 1$, für grünes Nernstlicht im Verhältnis $3{,}98 : 0{,}63 = 6{,}2 : 1$; die Übereinstimmung ist also eine sehr gute. Hieraus darf unzweifelhaft der Schluß gezogen werden, *daß es nur ein einziger Stoff ist, der, im violetten Licht gebildet, die Empfindlichkeitssteigerung im ganzen langwelligen Spektralbereich verursacht.*

12. Stellen wir die Tatsache, daß eine durch violettes Licht erregte photoelektrische Empfindlichkeit der Jodsilbermembran gegen rote, grüne und blaue Strahlung durch diese selbst wieder vernichtet wird, neben die andere, aus der mitgeteilten Tabelle hervorgehende, daß die empfindlichkeitssteigernde Wirkung nicht nur dem violetten Licht, sondern, wenn auch in viel geringerem Grade, blauem, ja sogar rotem zu eigen ist, so werden wir den Schluß ziehen müssen, daß *je nach den Umständen, d. h. je nach dem „Erregungszustande"*

Digitized by Google

der Membran eine und dieselbe Farbe bald empfindlichkeitssteigernd, bald empfindlichkeitsvermindernd wirken kann. Dies zeigen auch die folgenden Versuche sehr deutlich für blaues Licht. Nach violetter Vorbelichtung fand sich die durch grüne Strahlung bestimmter Intensität verursachte Widerstandsabnahme der Jodsilberplatte zu 39,4 Proz. des Dunkelwiderstandes; 11 Minuten später, während deren die Platte unbeeinflußt im Dunkeln gestanden hatte, war sie auf 34,1 Proz.. also um 5,3 Proz., gesunken. Dann wirkte 10 Minuten lang blaues Bogenlicht, den Wellenlängenbereich von 435—460 $\mu\mu$ umfassend, auf die Membran ein; eine Minute danach wurde ΔW zu 26,9 Proz. bestimmt, war also in diesen letzten 11 Minuten um 7,2 Proz. abgefallen. Somit war die Abnahme von ΔW für die gleiche Zeit kleiner im Dunkeln als im blauen Licht, obwohl im ersteren Fall ΔW selbst größer war, d. h. Tendenz zu schnellerem Abfall haben mußte. Der empfindlichkeitsvermindernde Einfluß der blauen Strahlung ist also unverkennbar. — Nachdem dann die Membran 24 Stunden im Dunkeln gestanden hatte, wurde, wieder für dieselbe grüne Bestrahlung, die Widerstandsänderung zu 5,9 Proz. ermittelt; darauf fand 10 Minuten dauernde Einwirkung des blauen Lichtes der genannten Art statt, und nun hatte ΔW den erheblich höheren Wert von 17,0 Proz. erreicht. — Endlich konnte festgestellt werden, daß durch Bestrahlung mit Licht bestimmter Intensität und Farbe schließlich sehr nahe der gleiche Empfindlichkeitszustand der Membran erreicht wurde, gleichgültig ob man von höheren oder niederen Werten der Empfindlichkeit ausging, ob also vorher violette Vorbelichtung stattgefunden hatte oder nicht.

Die mitgeteilten Resultate gestatten die Vorstellungen über den Stoff, dessen Anwesenheit die Empfindlichkeitszunahme gegen langwellige Strahlung zugeschrieben wurde, etwas weiter auszubauen. Dieser Stoff, der nicht nur bei violetter, sondern, wenn auch in viel geringerer Menge, bei blauer, grüner und roter Belichtung aus dem normalen Jodsilber unter Beteiligung vielleicht des flüssigen Elektrolyten entsteht, verschwindet bei roter, grüner oder blauer Bestrahlung der Jodsilbermembran schneller als in völliger Dunkelheit. Danach muß es wenig plausibel erscheinen, daß dieses Verschwinden des Stoffs aus

Digitized by Google

der Membran durch eine bloße Verbreitung desselben in dem ganzen System Flüssigkeit–Jodsilber und eine entsprechende Herabsetzung seiner Konzentration auf unmerkliche Beträge verursacht werde; viel wahrscheinlicher ist es, daß schon spontan im Dunkeln und beschleunigt in den genannten Farben eine Umwandlung des Stoffs stattfindet, die man wohl als Rückbildung des Ausgangsmateriales auffassen darf. Die gute Übereinstimmung der an der frischen Membran beobachteten Erscheinungen mit solchen, die sich bei derselben Flüssigkeitsfüllung nach häufigen und langdauernden Einwirkungen verschiedener Strahlenarten zeigen, eine Übereinstimmung, die unter Berücksichtigung der freilich erheblichen Fehlerbreite sogar quantitativ gut genannt werden kann, gibt dem zuletzt gezogenen Schluß volle Begründung. Die in roter etc. Strahlung erfolgende Beschleunigung der Rückbildung darf man wohl mit dem Dissoziationsvorgang, der ja die photoelektrische Empfindlichkeit bedingt, in Zusammenhang bringen.

Schließt man sich dieser Auffassung an, so gelangt man zu folgender Interpretation der beschriebenen Versuche. Einer bezüglich ihrer Intensität und Farbe bestimmten Strahlung kommt eine ganz bestimmte *Gleichgewichtskonzentration* des hypothetischen Stoffs zu, die für die angewandten Lichtstärken im Violett am größten, im Rot am geringsten ist. Wirken zwei Farben, so stellt sich eine Gleichgewichtskonzentration her, die zwischen den für die beiden Komponenten gültigen Werten liegt; mischt man also dem Violett noch etwas Rot bei, so ist die schließlich erreichte Konzentration geringer als die der reinen violetten Strahlung entsprechende. Daher ist es im Interesse der Erregung einer Membran zu kräftiger Rot- etc. -Empfindlichkeit durch violette Vorbelichtung notwendig, die violette Strahlung möglichst rein zu verwenden. Auf einem ganz andern Gebiete, dem der Phosphoreszenzerregung und Auslöschung im Spektrum, wurde kürzlich von Hrn. Dahms[1]) ganz Ähnliches gefunden; mit seinen Ergebnissen haben die im vorstehenden beschriebenen Versuche nach mehreren Richtungen so auffallende Ähnlichkeit, daß die Erklärung in beiden Fällen ähnlich lauten kann.

1) A. Dahms, Ann. d. Phys. 13. p. 425. 1904.

Digitized by Google

13. Es bleibt nun noch eine wichtige Frage zu entscheiden, die nämlich, ob in der ausgedunkelten Membran die allerdings geringe Rot-, Grün- und Blauempfindlichkeit durch denselben Stoff verursacht wird, dem die Empfindlichkeitssteigerung in diesen Farben nach violetter Vorbelichtung zugeschrieben wurde, ob also die Gleichgewichtskonzentration dieses Stoffs für völlige Dunkelheit noch merklich über Null liegt, oder ob hier die Wirkung auf einen anderen Stoff zur Beobachtung gelapgt. Die Empfindlichkeit der ausgedunkelten Membran nimmt durch intensive rote Bestrahlung nicht ab, sondern etwas zu; daraus also ist kein weiterer Schluß zu ziehen, als daß die Gleichgewichtskonzentration für rotes Licht größer ist als für Dunkelheit. Auf diesem Wege wäre eine Entscheidung nnr dann zu fällen, wenn gefunden würde, daß durch Einwirkung irgendeiner Lichtart die Empfindlichkeit der ausgedunkelten Membran deutlich herabgesetzt werden kann. Dagegen gelangt man zur Beantwortung der aufgeworfenen Frage durch folgende Überlegung. Wäre die Empfindlichkeit der ausgedunkelten Membran durch den im violetten Licht gebildeten Stoff bedingt, so müßte man erwarten, daß die Empfindlichkeiten der Membran in verschiedenen Farben jeweils untereinander proportional bleiben, daß also diese Proportionalität nicht beschränkt ist auf die Überschüsse der Empfindlichkeiten über die der ausgedunkelten Membran zukommenden Werte. Das aber würde heißen, daß durch violette Vorbelichtung die Empfindlichkeit in allen Farben im gleichen Verhältnis ansteigt. Und das ist auch nicht annähernd der Fall; während durch violette Bestrahlung die Rotempfindlichkeit leicht auf das 30fache gebracht wurde, erreichte die Blauempfindlichkeit höchstens das Drei- bis Vierfache. Es ist also ausgeschlossen, daß derselbe Stoff in der ausgedunkelten Membran wie in der violett vorbelichteten die photoelektrische Empfindlichkeit bedinge, daß in beiden Fällen derselbe Prozeß im langwelligen Spektralbereich stattfinde; vielmehr ist anzunehmen, *daß es sich um zwei durchaus verschiedene Stoffe handelt, von denen der eine, wahrscheinlich das normale Jodid, im Violett sehr große, im Blau, Grün und Rot erheblich geringere Empfindlichkeit besitzt, während der andere, durch violette Bestrahlung entstehende, das Maximum seiner Empfindlichkeit bei längeren Wellen aufweist.*

Digitized by Google

Dieser Schluß stellt uns vor die Notwendigkeit, ein Resultat, das wir aus früheren Versuchen abgeleitet hatten, zu revidieren. Wenn nämlich die bei längeren Wellen beobachteten Erscheinungen zum Teil einem Vorgang zuzuschreiben sind, der am normalen Jodid geschieht, und wenn, wie aus später zu beschreibenden Versuchen unzweideutig hervorgeht, die photoelektrische Empfindlichkeit des normalen Jodids, wenigstens für violette Strahlung, durch Zusatz freien Jods zur Flüssigkeit beträchtlich gesteigert wird, dann ist zu vermuten, daß auch die Zunahme, die oben (8) für die Rot- etc. -Empfindlichkeit infolge von Jodzusatz beobachtet wurde, einer Einwirkung auf das normale Jodid entspringt; und dann, könnte man glauben, dürfte aus den dort erwähnten Versuchen nichts weiter geschlossen werden, als daß durch Zusatz von Jod zum flüssigen Elektrolyten eine etwaige Empfindlichkeitsabnahme des im violetten Licht gebildeten Stoffs überkompensiert werde durch eine stärkere Empfindlichkeitszunahme des normalen Jodids. Es würde dann der Schluß unstatthaft sein, daß durch Jodzusatz die Konzentration jenes Stoffs nicht abnimmt, d. h. daß der Stoff selbst kein Jodür sein kann. Aber diese Bedenken verschwinden größtenteils, wenn man sich erinnert, daß auch nach Zufügen von freiem Jod violette Vorbelichtung eine kräftige Steigerung der Empfindlichkeit hervorbrachte, daß also auch jetzt noch die Bildung dieses Stoffs vor sich ging. Einen tatsächlichen Beweis dafür, daß Zufügen von freiem Jod auf denjenigen Anteil der Empfindlichkeit, der verursacht wird durch den im violetten Licht entstehenden Stoff, keinen erkennbaren Einfluß hat, wird man in den Ergebnissen von Versuchen erblicken dürfen, bei denen die Abfallgeschwindigkeit einer durch violette Vorbelichtung hervorgerufenen Grünempfindlichkeit, sowie die Einwirkung von zugesetztem freien Jod auf diese verfolgt wurden. Wie schon bekannt, ergibt der nach violetter Vorbelichtung beobachtete zeitliche Verlauf der durch grünes Nernstlicht erzeugten Potentialänderungen eine Kurve, die eine Unstetigkeit aufweist für den Zeitpunkt, in dem Zusatz von freiem Jod stattfindet; Fig. 7 läßt diese Verhältnisse deutlich erkennen. Abszisse ist die Zeit nach Schluß der violetten Vorbelichtung, Ordinaten die durch die grüne Nernstlampenstrahlung hervorgerufenen Potentialänderungen; zur Zeit

Digitized by Google

$t = 40'$ hat Zusatz von freiem Jod ($n/4000\ J_2$) stattgefunden. Es zeigt sich nun, daß die beiden Äste der Kurve beiderseits von der Unstetigkeitsstelle gleiche Neigung besitzen und nur gegeneinander verschoben sind, so daß ungezwungen angenommen werden darf, der spätere Teil der Kurve sei die um einen konstanten Ordinatenwert erhöhte Fortsetzung des vorhergehenden. Eine Reaktion zwischen dem im violetten Licht gebildeten Stoff und dem freien Jod müßte doch die Abfallgeschwindigkeit der Grünempfindlichkeit ändern; da das, wenigstens in erkennbarem Betrage, nicht geschieht, ist der Schluß

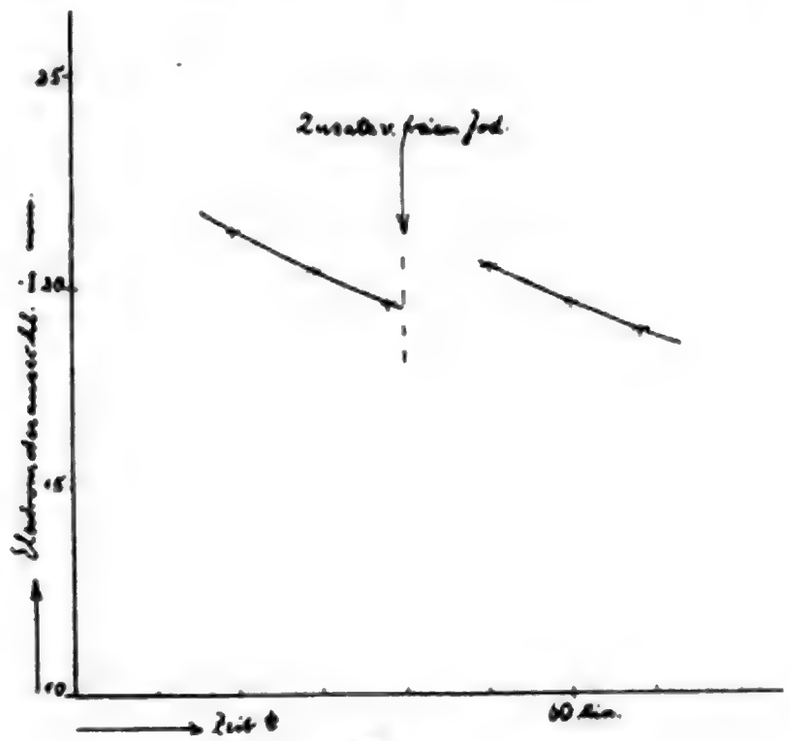


Fig. 7.

zu ziehen, daß *freies Jod auf diesen Stoff nicht einwirkt, daß also auch letzterer nicht einem Prozeß entstammen kann, bei dem freies Jod beteiligt war.*

Nehmen wir vorstehenden Erwägungen gemäß an, daß Zusatz von freiem Jod lediglich denjenigen Anteil der photoelektrischen Empfindlichkeit erhöht, der dem normalen Jodid (bez. dessen höheren Jodierungsstufen) zukommt, so würde daraus zu schließen sein, daß die Empfindlichkeitssteigerung in nahe demselben Betrage noch an der ausgedunkelten Membran, in welchem ja unseren Vorstellungen nach der andere empfindliche, im violetten Licht gebildete Stoff nicht mehr in

Digitized by Google

maßgebender Konzentration vorliegt, beobachtet werden muß; und das ist tatsächlich der Fall. Bei dem zuletzt angeführten Versuche wurde nach völligem Ausdunkeln der Membran eine Empfindlichkeit gemessen, deren Überschuß über den unter sonst den gleichen Umständen in jodfreier Flüssigkeit auftretenden Wert ziemlich gut übereinstimmte mit der Verschiebung, welche die beiden Zweige der Abfallkurve infolge des Jodzusatzes erfuhren.

Und noch eine weitere Folgerung fand, wenigstens teilweise, Bestätigung. Wenn Jodzusatz die Empfindlichkeit des Jodsilbers selbst erhöht, und wenn der am letzteren stattfindende Prozeß, wie doch anzunehmen ist, qualitativ im ganzen Spektrum in gleicher Weise verläuft, also im Grün dasselbe liefert wie im Violett, dann muß man schließen, daß der Stoff, der in jodfreier Flüssigkeit vorzugsweise unter Einwirkung violetter Strahlung entstand, bei Anwesenheit freien Jods auch im grünen Licht gebildet wird, daß jedenfalls hier seine Gleichgewichtskonzentration ungleich höher liegen muß als im jodfreien Elektrolyten. Und so scheinen in der Tat die Verhältnisse zu liegen; die folgenden Versuche fügen sich, wenigstens soweit die Widerstandsänderungen in Betracht kommen, ausgezeichnet in diese Auffassung ein. Während an der ausgedunkelten Membran in jodfreier Flüssigkeit grünes Bogenlicht eine Widerstandsabnahme von ca. 1 Proz. hervorbrachte, und dieser Wert nach 20 Min. langer Einwirkung der grünen Strahlung auf etwa 1,5 Proz. anstieg, war in jodhaltiger Flüssigkeit ($n/100$ KJ + $n/8000$ J_2) für dieselbe ausgedunkelte Platte und für dasselbe grüne Licht $\Delta W = 8$ Proz. und erreichte infolge 20 Min. dauernder Bestrahlung mit diesem Licht 30 Proz. In jodfreier Flüssigkeit konnte also nur höchst geringfügige Steigerung der Grünempfindlichkeit durch grüne Bestrahlung erzeugt werden, in jodhaltiger dagegen sehr bedeutende. — Allerdings darf nicht verschwiegen werden, daß die Potentialänderungen sich keineswegs ähnlich verhielten; unzweifelhaft stieg in der jodhaltigen Flüssigkeit durch grüne Vorbelichtung die der grünen Strahlung entsprechende Potentialänderung ΔV nicht auch wie ΔW an, sondern fiel etwas ab! Eine Erklärung für dieses auffallende Verhalten, zu dem übrigens irgend etwas Analoges sonst niemals beobachtet wurde, kann

Digitized by Google

noch nicht gegeben werden. — Ganz den im Grün gemessenen ΔW- und ΔV-Werten parallel verlaufen die im Rot und Blau gefundenen.

Es mag hervorgehoben werden, daß auch in der jodhaltigen Flüssigkeit eine durch violette Vorbelichtung erzielte Empfindlichkeitszunahme gegen grünes Licht durch eben dieses letztere schneller vernichtet wird als im Dunkeln; aber bei dauernder Einwirkung der grünen Strahlung bleibt, wenigstens was die ΔW-Werte angeht, die Empfindlichkeit eben bei höheren Werten stehen, als sie es in jodfreier Flüssigkeit unter sonst den gleichen Umständen tun würde.

14. Bisher war von den durch irgendeine Belichtung hervorgebrachten Potential- und Widerstandsänderungen der Jodsilbermembran die Rede, und es waren darunter stets verstanden die Verschiebungen, die Potential und Widerstand, nachdem sie konstant geworden sind, gegenüber den Dunkelwerten erfahren haben; es ist nun notwendig, *den zeitlichen Verlauf von ΔV und ΔW* ins Auge zu fassen. Fällt auf eine violett vorbelichtete Membran etwa grüne Strahlung, so nimmt der Widerstand der Platte sofort, jedenfalls nach einer unmeßbar kurzen Zeit, einen bestimmten geringeren Wert an, der nun zunächst so langsame Änderung zeigt, daß er für die 5—10 Sek., die zu einer Widerstandsmessung erforderlich sind, als konstant gelten darf. Dauert aber die Einwirkung grünen Lichtes an, so steigt nun langsam der Widerstand, da ja der grünempfindliche Stoff verschwindet; aus Fig. 6 ist das zeitliche Gesetz zu erkennen, dem der Membranwiderstand folgt. Wird in irgendeinem Augenblicke die Belichtung unterbrochen, so steigt der Widerstand unmeßbar schnell auf denjenigen Wert w_d, den er vor der Grünbestrahlung im Dunkeln zeigte. Soweit also der Widerstand in Betracht kommt, liegen die Verhältnisse einfach und bieten nichts, was nicht nach dem Früheren ohne weiteres verständlich wäre. Etwas anders ist es mit dem Potential und seinen Veränderungen. Auch hier findet die Einstellung beim Belichten sofort, d. h. in weniger als 10 Sek., der geringsten für die Ablesung des Elektrometers erforderlichen Zeit statt, und auch hier tritt bei andauernder Grünbelichtung die bereits aus Fig. 6 bekannte Abnahme von ΔV auf. Aber das Potential kehrt bei Verdunklung nicht

Digitized by Google

sofort auf den definitiven Dunkelwert zurück, sondern es bedarf dazu einer längeren Zeit, die sich nach Minuten bemißt; Fig. 8 stellt dies dar für den Fall, daß die Flüssigkeitsfüllung $n/100$ KJ-Lösung ist. Das erwähnte Verhalten scheint erheblich mitbedingt zu sein durch die Konzentration der KJ-Lösung; in $n/1000$ KJ ist es deutlicher ausgesprochen, ja, wenn als Elektrolyt eine KNO_3-Lösung gewählt wurde, dann war die Erscheinung sehr frappant, eine Stunde reichte dann kaum zur Wiederherstellung des Dunkelpotentiales aus, obwohl der Widerstand hier ebenso schnell wie sonst seinen definitiven Dunkelwert annahm. Eine Erklärung, wenigstens soweit das

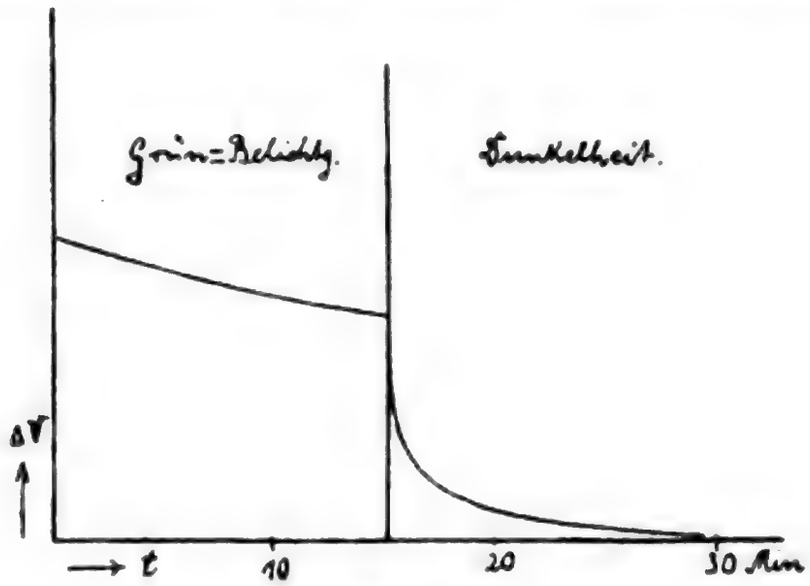


Fig. 8.

Bis $t = 0$ violette Vorbelichtung.

Verhalten in konzentrierteren und verdünnten KJ-Lösungen in Betracht kommt, soll später berührt werden. Übrigens wurde nur bei großen Lichtstärken derartiges beobachtet; die geringen von der Nernstlampe gelieferten Intensitäten ließen das beschriebene Verhalten von ΔV nicht hervortreten. Die früher angegebenen Zahlenwerte von ΔV, die ja meist unter Verwendung der Nernstlampe erhalten wurden, sind nach dieser Richtung also nicht zu beanstanden; außerdem sind alle Werte, die miteinander in Beziehung gesetzt wurden, auf die gleiche Weise gewonnen, so daß ein etwaiger Fehler bei allen im gleichen Sinne wirkt. Bei Benutzung der großen Lichtstärken, wie sie die Bogenlampe liefert, ist als ΔV stets die maximale

Digitized by Google

bei Belichtung erfolgende Verschiebung des Potentials angegeben.

Weiter scheint es von Interesse, die *Beziehung zwischen der Lichtstärke und den Größen ΔV und ΔW* festzustellen. Dies ist nicht leicht, da ja nach violetter Vorbelichtung der Membran ΔV und ΔW für eine der weniger brechbaren Farben des Spektrums schnell abnehmen, bis die sehr geringen, der ausgedunkelten Membran zukommenden Werte erreicht sind;

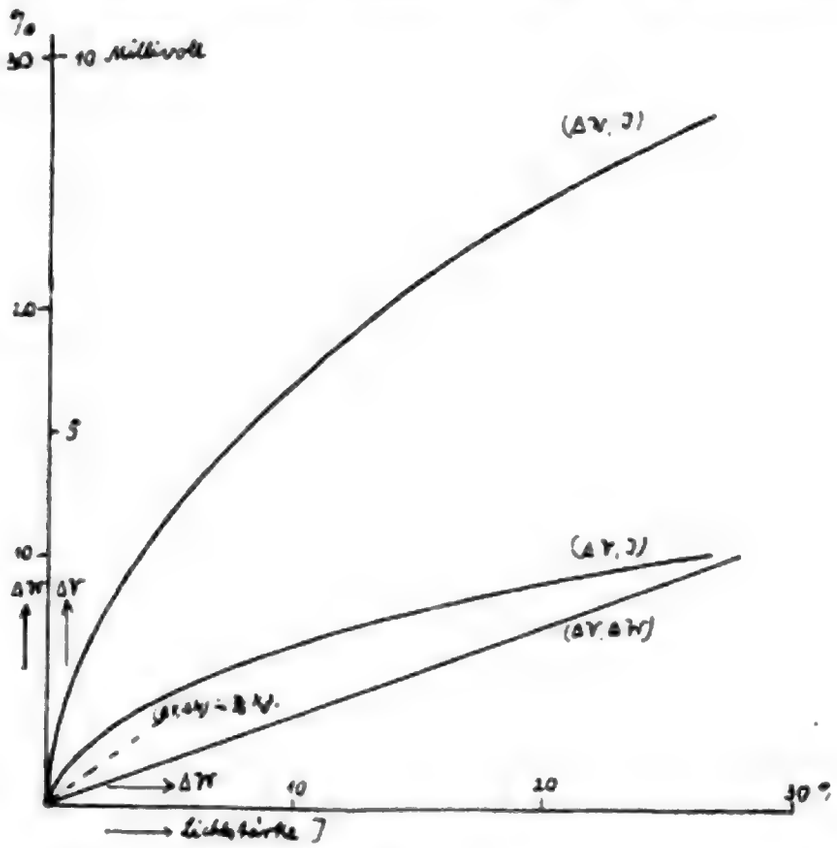


Fig. 9.

Grünbelichtung in $n/100$ KJ; $w_d = 10\,000$ Ohm; $d = 0{,}30$ mm.

somit ändern sich die genannten Kurven fortwährend. Immerhin gelang es, allerdings mit einem geringen Grade von Genauigkeit, durch mehrfache Bestimmung und zeitliche Interpolation solche einem und demselben Zeitpunkte angehörigen Kurven zu gewinnen; diese sind dann benutzt worden, um, wie das bei früheren Zahlenangaben häufig erforderlich war, die Umrechnung auf andere Werte der Lichtintensität vorzunehmen. Fig. 9 stellt solche für den Zeitpunkt von etwa 25 Min. nach Schluß einer 40 Min. dauernden Einwirkung von

Digitized by Google

violettem Lichte geltenden Kurven dar, die bei grüner Bestrahlung erhalten wurden; Abszissen sind die Ausschläge des mit der Thermosäule verbundenen Galvanometers, Ordinaten Millivolt bez. Prozent des Dunkelwiderstandes. Die verschiedenen Lichtstärken wurden hergestellt durch Einschalten verschiedener feinmaschiger Messingdrahtnetze[1]) in das aus dem Kondensorsystem der elektrischen Lampe austretende Strahlenbündel.

Konstruiert man aus den für ΔV bez. ΔW geltenden Kurven solche, welche *die Beziehung zwischen diesen Größen ΔV und ΔW* selbst ausdrücken, so resultieren stets sehr nahe gerade Linien. Und diese Geraden ändern ihre Lage nur sehr wenig, wenn die Empfindlichkeit infolge Verschwindens des durch violette Vorbelichtung gebildeten Stoffs geringer wird. Die einer bestimmten Lichtstärke zukommenden Werte ΔV und ΔW nehmen also derart ab, daß ihr Verhältnis nahe unverändert bleibt. Einige Male schien es, als ob dieses Verhältnis allmählich etwas kleiner werde, insbesondere trat dies mehrfach auch dann hervor, wenn die ganz ausgedunkelte Membran untersucht wurde; aber diese Messungen sind wenig zuverlässig, da in diesen Fällen ΔV sehr gering und seine Bestimmung höchst ungenau ist. Würden die an der ausgedunkelten Membran gefundenen Werte, wie das einstweilen immerhin noch möglich erscheint, sich gut einfügen in die Kurve, welche für die kräftig violett vorbelichtete Membran gilt, dann würde dies den Schluß nahelegen, daß in beiden Fällen die gleichen Ionen wirksam sind, daß also durch grünes

1) Als Filter von gleichmäßiger Absorption im ganzen in Betracht kommenden Spektralbereich fand ich allein solche feinmaschigen Drahtnetze brauchbar. Die üblichen Rauchgläser sind ganz untauglich, da sie an den Grenzen des sichtbaren Spektrums stark selektiv absorbieren; auch auf Glas eingebrannte Platinspiegel zeigen für verschiedene Wellenlängen noch deutlich verschiedene Werte des Absorptionskoeffizienten. Leider gibt es im Handel nicht genügend dichtes Netz für starke Absorption; Aufeinanderlegen mehrerer dünner ist angängig, wenn man die einzelnen etwas gegeneinander dreht und jeweils mehrere Millimeter Zwischenraum läßt; so kann man bis zu einer Durchlässigkeit von etwa 5 Proz. gelangen. Ähnliche von Luggin vorgeschlagene Filter aus Gazeschleiern sind weniger geeignet, da sie sich mit der Zeit zu leicht verändern.

Digitized by Google

Licht im normalen Jodsilber, das ja nach Früherem in der ausgedunkelten Membran rein vorliegt, ein zu denselben Endprodukten führender Dissoziationsprozeß ausgelöst wird wie in dem hypothetischen, durch violette Vorbelichtung gebildeten Stoff. Jedenfalls steht damit in Einklang, daß Zusatz von freiem Jod, das ja nach den entwickelten Vorstellungen nur die Empfindlichkeit des normalen Jodsilbers erhöht, die (ΔV, ΔW)-Kurve nicht verlegt; die hier gefundenen Werte ergeben Punkte, die auf derselben Geraden, nur weiter vom Nullpunkt entfernt liegen, wie sie unter sonst gleichen Umständen in der jodfreien Flüssigkeit beobachtet war.

Von der Konzentration der KJ-Lösung ist die (ΔV, ΔW)-Kurve auch abhängig; sie scheint in $n/10$ KJ steiler zu verlaufen als in $n/100$ KJ (vgl. Fig. 8). Jedenfalls sind in konzentrierter Lösung die Werte sowohl von ΔV wie von ΔW ganz erheblich geringer wie in verdünnter; die (ΔV, ΔW)-Kurve erscheint daher in ersterem Falle viel kürzer für die gleiche maximale Lichtstärke. Ob das damit zusammenhängt, daß überhaupt der Dissoziationsvorgang durch die konzentrierte KJ-Lösung beeinflußt wird, oder ob der Grund darin zu suchen ist, daß die Bildung des Stoffes im violetten Licht von dieser Konzentration abhängt, konnte nicht entschieden werden. Übrigens sei bemerkt, daß der Dunkelwiderstand der Jodsilberschicht auch nach genügend langem Verweilen in den Lösungen nicht einmal annähernd dem Leitvermögen der Flüssigkeit umgekehrt proportional ist. So fand sich für eine bestimmte Platte w_d in $n/100$ KJ gleich 9500 Ohm, in $n/10$ KJ gleich 4000 Ohm; verschiedene Salzlösungen (KJ, $AgNO_3$, KNO_3) ergaben nahe die gleichen w_d-Werte, wenn die Leitvermögen der Lösungen gleich waren.

In ganz erheblichem Maße hängt die Neigung der (ΔV, ΔW)-Kurven, also der Quotient $\Delta V/\Delta W$, von der Wellenlänge des einwirkenden Lichtes ab; Fig. 10 läßt dies aufs deutlichste erkennen. Offenbar muß $\Delta V/\Delta W$ um so größer sein, je stärker die Strahlung absorbiert wird. Denn ΔV wird im wesentlichen bestimmt sein durch die Konzentration der Ionen in der oberflächlichen Schicht der Membran, und diese wird man um so größer erwarten, je größer das Absorptionsvermögen des Jodsilbers ist. Aber gerade dann dringt das

Digitized by Google

Licht nicht tief ein und vermag trotz bedeutender Erhöhung der Leitfähigkeit der obersten Schicht den Gesamtwiderstand nicht stark herabzusetzen. Die größten Widerstandsänderungen werden deshalb bei grüner und roter Bestrahlung beobachtet, obwohl gerade hier die Potentialänderungen sehr gering sind.

Noch ein Punkt sei hervorgehoben, der für die Kleinheit der im grünen und roten Licht auftretenden Potentialänderungen mitbestimmend ist. Eine Strahlung, die im Jodsilber so schwach absorbiert wird, daß sie an den beiden Grenzflächen

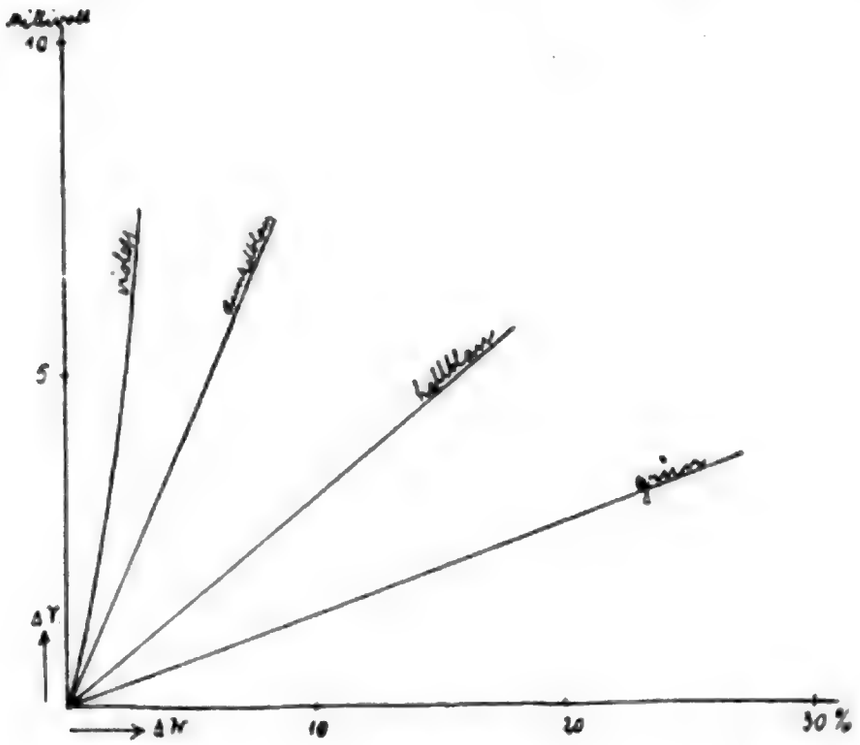


Fig. 10.

der Membran annähernd die gleiche Intensität hat, kann überhaupt keine Potentialänderung beider Seiten der Membran herbeiführen, da keinerlei Unsymmetrie vorhanden ist. Nun gilt freilich diese Voraussetzung weder für grünes noch für rotes Licht, da die vielfachen Reflexionen im Innern der trüben Membran eine Abnahme der Lichtstärke bedingen; immerhin treten diese Farben noch mit merklicher Intensität aus der Membran aus, was bei Violett und Dunkelblau nicht der Fall ist. So kann es denn kommen, daß bei grüner und roter Bestrahlung die geringe Unsymmetrie, die durch den schwachen Intensitätsabfall des Lichtes in der Membran herbei-

Digitized by Google

geführt ist, überwogen wird durch die in elektrolytisch erzeugten Membranen selbst gegebene Unsymmetrie, von der oben (5) die Rede war; und so erklärt es sich, daß in solchen Fällen die Potentialänderungen gerade bei roter und grüner Bestrahlung mitunter das dem normalen entgegengesetzte Vorzeichen hatten.

Über die Natur der Ionen, die in der Jodsilbermembran durch Einwirkung langwelligen Lichtes erzeugt werden, ist einstweilen noch nichts anzugeben; hierauf wird im zweiten Teil nach Besprechung derjenigen Erscheinungen, die bei violetter Bestrahlung auftreten, kurz zurückzukommen sein.

(Fortsetzung im nächsten Heft.)

Digitized by Google

2. *Über metallische Gitterpolarisation, insbesondere ihre Anwendung zur Deutung mikroskopischer Präparate;*

von Ferdinand Braun.

(Hierzu Taf. III—V, Figg. 1—2, 7—10, 12—14, 17.)

In der ersten Mitteilung habe ich die Erscheinungen beschrieben, wie sie im durchgehenden Licht sich darstellen. Ich gebe im folgenden die Fortsetzung und Ergänzung der Arbeit.

A. Zerstäubungsgitter.

1. *Reflektiertes Licht.* Es bietet gar keine Schwierigkeiten, nachzuweisen, daß die Schwingungen[1]) parallel den Stäbchen stärker reflektiert werden als die zu denselben senkrecht erfolgenden. Ich habe dies mit dem früher benutzten mineralogischen Mikroskop beobachten können, indem ich unter 45° gegen die vertikale Achse des Instrumentes geneigt ein Deckglasplättchen unterhalb des Objektives anbrachte. Man läßt am besten polarisiertes Licht in horizontaler Richtung auf das Glasplättchen fallen und beleuchtet damit das Präparat. Als Lichtquelle dient ein Auerbrenner oder eine elektrische Bogenlampe. Sonnenlicht ist zu grell und stört durch unregelmäßig reflektierende kleine Partikelchen. Die Erscheinung ist sehr deutlich zu sehen, wenn auch die Helligkeitsunterschiede nicht so erheblich sind, als im durchgehenden Licht. Dies ist nicht zu verwundern, da man erwarten muß, daß die Schwingungen parallel den Stäbchen auch durch Joulesche Wärme stärker absorbiert als die anderen. Zu dem Versuch ist weiter nichts zu bemerken, als daß man bisweilen zweckmäßiger von der Unterseite des Präparates reflektieren läßt, d. h. von da, wo das Metall eben und spiegelnd aufliegt.

1) Ich rede auch im folgenden immer von den „Schwingungen"; sie liegen senkrecht zur Polarisationsebene.

Digitized by Google

Bequemer und auch für stärkere Vergrößerungen verwendbar ist der Zeisssche Vertikalilluminator (vgl. Fig. 6, § 10). Er erfordert aber für starke Vergrößerungen eine ziemlich diffizile Aufstellung; ich komme darauf später zurück. Ich habe auch mit Ölimmersion (2 mm, numerische Apertur 1,3) die Erscheinungen beobachtet, dabei nochmals das Verhalten gegen durchgehendes Licht verglichen, desgleichen, daß das Präparat mikroskopisch nicht auflösbar ist etc. — kurz diese Versuche bieten, außer den bisweilen etwas peniblen Aufstellungen, gar keine Schwierigkeiten. Ich habe sie auch mit Silber- und Palladiumgittern angestellt. Letzteres Metall scheint sehr günstig zu sein; es gibt oft schöne breite Flächen.

2. *Phasendifferenzen.* Die Frage, ob Phasendifferenzen der parallel und senkrecht zu den Gitterstrichen hindurchgehenden Schwingungen nachweisbar seien, habe ich schon im ersten Aufsatz dahin beantwortet, daß ich eine solche nicht nachweisen konnte. Es gelang, jede Stelle des Präparates, wenn linear polarisiertes Licht darauf fiel, mit einer gewissen Stellung des Analysators zur vollständigen Dunkelheit zu bringen. Ich habe dies mit stärkeren Vergrößerungen und unter Benutzung einer Okularblende (um kleine Partien aus dem Bilde auszuschneiden) nochmals an vielen Stellen untersucht und bestätigt gefunden.

Es fragt sich, was man hieraus schließen darf. Die Beobachtung der Verdunkelung ist bei dem intensiven Licht der Bogenlampe, wie ich es benutzte, sehr empfindlich, solange es sich um Objekte handelt, welche die Fläche (wenigstens der Okularblende) gleichmäßig bedecken und vollkommen durchsichtig sind.[1]) Wenigstens konnte ich Glimmerschüppchen, die, im Newtonschen Farbenglas untersucht, zwischen dem vierten und fünften dunkeln Ring lagen und daher einen Gangunterschied von etwa 0,01 λ haben sollten, schon nicht mehr vollkommen verdunkeln.

Diese Empfindlichkeit läßt aber nicht unerheblich nach bei Anwendung auf die Metallzerstäubungen und wird dann weit übertroffen von derjenigen, welche man durch Benutzung

1) Wenn die Gitter auf hellem Grund dunkel erscheinen, so ändert eine Drehung des Analysators um 2° das Bild schon sehr merklich.

Digitized by Google

einer Gipsplatte (Rot erster Ordnung) erzielt, um so mehr, als die geänderte Färbung der kleinen Partien direkt neben dem ungeänderten Rot erster Ordnung zum Vergleich vorliegt.

Damit untersucht fand ich bei den benutzten Metallen: Platin, Silber und Palladium die Phasenänderung[1]) durch Gitterwirkung entgegengesetzt derjenigen durch Doppelbrechung. Man darf also mit *Sicherheit* schließen, daß eine von der Doppelbrechung verschiedene Erscheinung vorliegt.

Davon zu trennen ist die Frage, ob die Gitterstäbchen selber doppeltbrechendes Metall sind. Sie könnten dann, wenn sie gleichzeitig dichroitisch[2]) sind, auf die Helligkeit des durchgehenden Lichtes direkt, und indirekt auf diejenige des reflektierten einen Einfluß haben. Diese Frage habe ich nicht positiv entscheiden können. Ich glaube aber nicht, daß eine Doppelbrechung der Stäbchen vorhanden ist, welche den Charakter des Ganzen wesentlich beeinflußt. Die Gründe für meine Auffassung sind die folgenden:

a) Kundt hat bei den durch Kathodenzerstäubung hergestellten Spiegeln von Silber *starken* Dichroismus gefunden, bei Platin, Palladium und Eisen dagegen keinen; für Platin ist dies auch durch einen Versuch des Hrn. Kämpf bestätigt. Ich dagegen finde für Silber, Platin und Palladium (Eisen habe ich nicht untersucht) immer eine untereinander wesentlich gleiche Phasenänderung, welche außerdem der durch Doppelbrechung zu erwartenden entgegengesetzt ist.[3])

b) Wenn gleichzeitig Doppelbrechung vorhanden wäre, so dürfte man erwarten, daß die beiden sich entgegenstehenden

1) Das auf Phasenänderung Bezügliche werde ich voraussichtlich später gesondert zusammenstellen.

2) Dichroitisch sollen im folgenden diejenigen Körper genannt werden, welche aus natürlichem weißen Licht mehr oder weniger polarisiertes, gefärbtes oder ungefärbtes, ausschließlich oder ganz überwiegend dadurch machen, daß das nach verschiedenen Richtungen schwingende Licht verschieden stark *absorbiert* wird.

3) Bei einer Kupferzerstäubung finde ich Partien, welche sich zwischen Nicols nicht verdunkeln lassen (Phasendifferenz aber wie die von Gitterpolarisation) und kaum merkliche Gitterpolarisation zeigen. Diese Schicht *könnte* doppeltbrechend sein. Ich glaube aber eher, daß die Phasendifferenzen durch Gitterwirkung weniger stark vom Abstand der Striche beeinflußt werden als die Gitterpolarisation selber.

Digitized by Google

Phasenänderungen auch einmal so zur Geltung kämen, daß diejenige der Doppelbrechung überwöge; ich habe das aber bei den vielen von mir jetzt geprüften Objekten niemals beobachtet.

c) Es sind in allen Präparaten große Flächen in der Mitte vorhanden, die mit zusammenhängendem Metall bedeckt sind — in ihnen sollte man auch Doppelbrechung vermuten, ich habe sie aber nie gefunden. Wo sich etwas zeigte, was wie Doppelbrechung aussah, war auch immer „Depolarisation" vorhanden, d. h. die Stellen wurden auch im Azimut 0° und 90° zwischen gekreuzten Nicols nicht dunkel.

d) Ich habe endlich ebenfalls vergeblich in den Platinschichten, welche durch das Magnetfeld keilförmig weggeblasen waren, nach Doppelbrechung gesucht. Das Platin ist dabei bis zum Schmelzpunkt erhitzt worden. Ohne Anwendung des Magnetfeldes zieht es sich nämlich zu Tröpfchen zusammen, welche sich in das Glas einschmelzen und die beiden Platten, zwischen denen sie liegen, fest zusammenkitten.

Ich glaube, daß wir danach zunächst an der Annahme festhalten dürfen: Die Gitterstäbe beeinflussen die Erscheinungen nicht durch etwaige Doppelbrechung. Will man das Ganze als Dichroismus bezeichnen, so wäre es ein Dichroismus ohne Doppelbrechung.

B. Mikroskopische Präparate, insbesondere mit Gold gefärbte.

3. Außerordentlich viel schwieriger wurden die Versuche mit diesen. Hätte es sich nur um eine Erklärung des „Dichroismus" solcher goldgefärbten Präparate gehandelt, welche man je nach Geschmack annehmen oder ablehnen kann, so würde ich mich in Anbetracht der großen Schwierigkeiten voraussichtlich mit der Wahrscheinlichkeit meiner Auffassungen begnügt haben. Die Frage aber, ob man berechtigt ist, aus dem optischen Verhalten metallgefärbter organisierter Präparate einen Schluß zu ziehen auf deren submikroskopische Struktur, schien mir so wichtig, daß ich mich zu einer absolut sicheren experimentellen Entscheidung gedrängt fühlte, — und ich glaube, daß dieselbe erledigt ist.

Wenn eine praktisch verwendbare Methode erzielt werden soll, so muß man imstande sein, mit dem unveränderten Prä-

Digitized by Google

parat und, wenn möglich, unter lediglicher Verwendung durchfallenden Lichtes seine Beobachtungen anzustellen.

Das früher von mir benutzte Verfahren der Verkohlung ist häufig unausführbar; es zerstört außerdem die feineren Strukturen und endlich ruft der (rötlich durchscheinende) Kohlenstoff schon selber Erscheinungen der Gitterpolarisation hervor. Das Verfahren genügt also nicht den zu stellenden Anforderungen.

4. Die Schwierigkeiten, welche die organischen Präparate machen, sind wesentlich zwei:

a) Die Gewebe zeigen Doppelbrechung, und dies scheint nicht die Ausnahme, sondern die Regel zu sein, was auch nicht verwundern kann, da man bei ihnen immer diejenige Doppelbrechung erwarten muß, welche aus der anisotropen Anordnung isotroper Elemente („Micellen") folgt.[1]) Diese Doppelbrechung überlagert die Gitterpolarisation. Eine vollständige Auslöschung durch einen Analysator ist daher nicht möglich, und die Frage, ob „Dichroismus" vorliegt, auf diesem Wege nicht zu entscheiden.

b) Aber auch wenn man denken könnte, durch Verwendung sehr feiner Schnitte den Einfluß der Doppelbrechung praktisch zu annullieren, so bleibt die Kompliziertheit der Bilder störend. Sucht man im ganzen mikroskopischen Bilde eine kleine Stelle zu fixieren und ihre Helligkeitsänderung zu verfolgen, so wird die Umgebung und deren Helligkeitsänderung sehr lästig, so daß man höchstens ein Urteil über das Verhalten des anvisierten Punktes relativ zu seiner Umgebung gewinnt. Einzelne Partien aus dem Bilde aber mit einer Okularblende herauszuschneiden und für sich zu verfolgen, ist gleichfalls kaum durchführbar. Es macht sich außerdem noch als Übelstand geltend, daß wir keine ebene Anordnung mehr vor uns haben; dies gilt insbesondere für den Reflexionsversuch; der letztere leidet endlich noch unter technischen Schwierigkeiten, Kleinigkeiten, die mich aber sehr lange aufgehalten haben.

5. Ich führe die Untersuchungen durch an *einem* Objekt: den goldgefärbten Fasern von Fichtenholz (meistens Tangential- und Radialschnitten, d. h. das Objekt ist ein der Achse des

1) F. Braun, Phys. Zeitschr. 5. p. 199. 1904.

Digitized by Google

Stammes paralleler Schnitt, senkrecht zu der Richtung des Radius oder in derselben). Wird ein solches Präparat zwischen gekreuzten Nicols bei ca. 80facher Vergrößerung in verschiedene Azimute gedreht, so zeigt sich ein durch die Mannigfaltigkeit der Zeichnung, wie die Pracht und den Wechsel der Farben ebenso erfreuendes, als zur Deutung wenig einladendes Bild.

Einzelne Stellen scheiden bald aus: sie ändern sich nicht; ein Teil derselben deutet sich als Luftlöcher.

Wir lassen den Analysator (oder Polarisator) weg und benutzen durch rotes Glas hergestelltes, nahezu homogenes Licht. Einzelne Präparate werden dann fast ganz dunkel, wenn die Schwingungen parallel den Fasern laufen; an anderen ist die Verdunkelung weniger ausgesprochen; an wieder anderen verhalten sich verschiedene Partien verschieden, einzelne werden stark, andere weniger dunkel.

Achten wir aber nicht mehr auf den Charakter in toto (ob hell, ob dunkel), sondern auf gewisse Streifen, so zeigt sich bei allen gemeinschaftlich das Folgende (vgl. Fig. 1 *a*, 1 *b*).[1])

Schwingungen, senkrecht zu den Fasern, zeigen das Bild von Fig. 1 *a*: auf sehr hellem Untergrund ganz feine Linien. Für Schwingungen parallel den Fasern verdunkeln sich die zwischen den feinen Linien gelegenen Stellen, gleichzeitig verbreitern sich dieselben (Fig. 1 *b*). Im blauen Licht zeigt sich qualitativ das Gleiche, aber viel weniger ausgesprochen (Fig. 2 *b*). Die zwischen den Streifen gelegenen breiteren Flächen zeigen an einzelnen Stellen die gleiche Erscheinung, im allgemeinen aber schwächer; dies variiert für verschiedene Stellen und Präparate. Beim gezeichneten Objekt ändert sich im Blau durch Drehen des Objektes so wenig, daß wir nur die Abbildung für die faserparallelen Schwingungen geben.

Wir deuten dieses Bild so: in den breiten Flächen *d* (Fig. 1 *a*) befinden sich Metallgitter von geringer Tiefe; wir sehen nahezu senkrecht auf die Gitterfläche; die Abstände der Streifen sind derart, daß die Gitterwirkung für die längeren Wellen des roten Lichtes stark, dagegen für Blau schon

1) Die Zeichnungen hatte Hr. Dr. Hannig die Freundlichkeit mir anzufertigen.

Digitized by Google

schwach ist. In den Streifen β (Fig. 1 *b*) dagegen sehen wir auf ein Gitter, welches eine größere Anzahl Stäbchen hintereinander aufweist; die Gitter sind dort — schematisch gesprochen — schräg gegen die Lichtstrahlen gestellt; wir bekommen sehr starke Gitterwirkung im Rot, aber auch noch recht bemerkliche im Blau.

Der Botaniker bestätigt uns die Richtigkeit der Auffassung. Die Streifen sind die Zellwände der Tracheiden. Fig. 4 gibt einen Querschnitt durch Fichtenholz (nach Kny, botanische Wandtafeln, Taf. LI; Verlag von Paul Parey, Berlin).

Die Frage, ob und wo das Licht als nahezu lineare Schwingung das Präparat verläßt, zu beantworten, geben wir bald auf. Es zeigt sich ein zu verschiedenes Verhalten der nahe beieinander gelegenen Stellen.

6. Bisher war das rote und blaue Licht durch gefärbte, gut ausgesuchte Gläser hergestellt. Wir finden eine Bestätigung unserer Deutung als Gitterstruktur, indem wir ein objektives Spektrum entwerfen und in dessen Farben die Beobachtungen wiederholen. Die Deutlichkeit nimmt in den reinen Spektralfarben stetig ab mit abnehmender Wellenlänge.

7. Wenn unsere Auffassung richtig ist und wenn wir die Zellwände einmal schematisierend durch ein einziges ebenes Gitter uns dargestellt denken, so müssen wir erwarten, in Präparaten Stellen zu finden, wo das Licht, parallel zu den Stäben schwingend, an schräg geneigten Gittern nach oben reflektiert wird, wie Fig. 4 erläutert. Eine solche Stelle müßte sich, falls das reflektierte Licht noch vom Objektiv aufgenommen wird, als ein Streifen zeigen, welcher in seinem Polarisationszustand gerade das umgekehrte Verhalten zeigt, wie die anderen Partien.

In der Tat finden sich die gesuchten Stellen. Wir beobachten am besten (wegen der Konstruktion des Abbeschen Beleuchtungsapparates) mit natürlichem Licht. Wir benutzen in ihm, nach Entfernung des Nicols, eine möglichst kleine Blende, so daß wir eine nahezu punktförmige Beleuchtungsquelle haben, wenden schräge Inzidenz an und beobachten mit dem Okularnicol.

Mit dem Trockensystem *F* gelang es mir gut, die Er-

Digitized by Google

scheinung zu finden. Man stellt am besten zunächst scharf ein auf die oberste Fläche des Objektes und schraubt dann das Objektiv herunter, bis ein solcher Streifen möglichst scharf ist (den man als hell im entsprechend gestellten Okularnicol erkennt). Ich fand dann mitten in Partien, deren Licht senkrecht zu den Fasern schwingt, scharfe, (auf deutliche Sehweite geschätzt) ca. $^3/_4$ mm breite Streifen, deren Licht parallel den Fasern schwingt. Sie springen mit Drehen des Nicols aus sehr Hell in fast ganz Schwarz um.

Bewegt man die Lichtquelle (Inzidenz) senkrecht zu den Fasern, so ändert sich Helligkeit und *Gestalt* des Mikroskop-

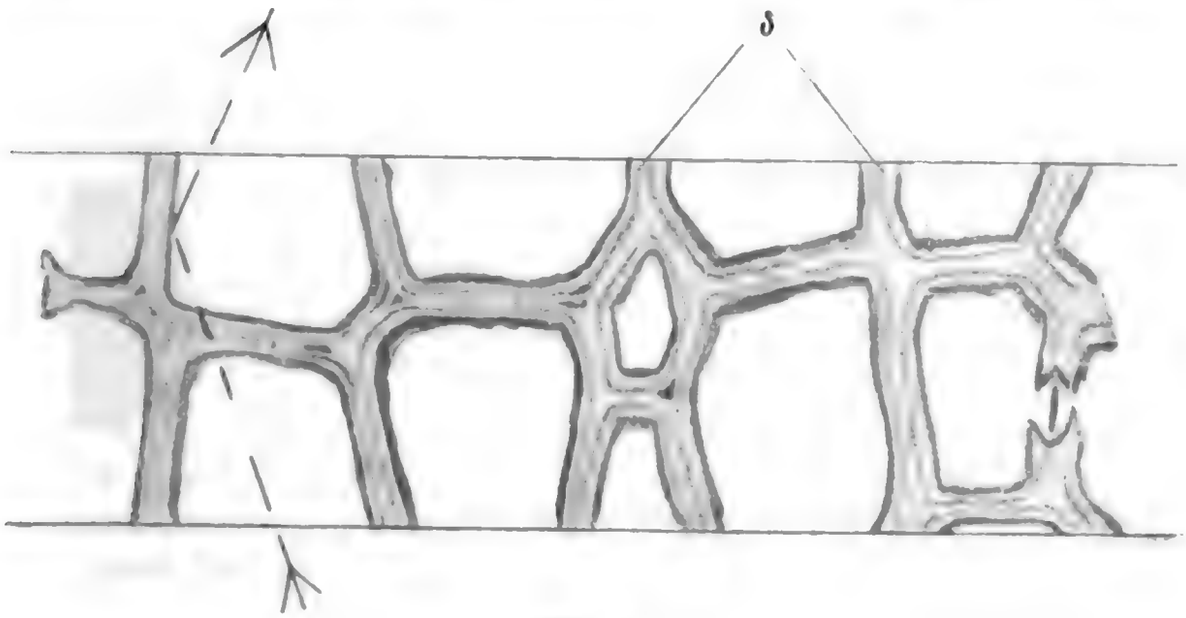


Fig. 4.

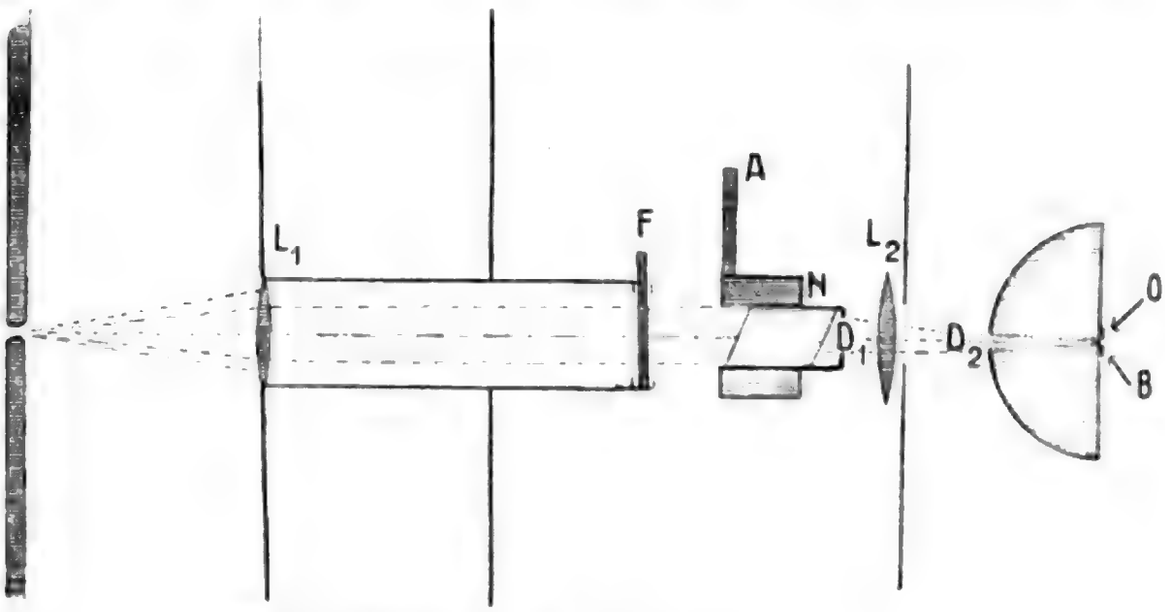
bildes. Um vor Täuschungen bewahrt zu sein, bewegen wir die Beleuchtungslinse auch in der Richtung der Fasern. Dies bewirkt nur eine gleichmäßige Helligkeitsänderung, ruft aber kein verändertes Aussehen des Bildes hervor.

8. Wir sind damit schon auf den Reflexionsversuch gekommen. Meine Bemühungen aber, denselben mit senkrechter Inzidenz zu erhalten, wie es mit dem Zerstäubungsgitter sehr leicht war, wollte nicht gelingen. Ich habe es mit Präparaten, die ich mir selbst hergestellt hatte, mit schwächeren und mit starken Vergrößerungen versucht; ich fürchtete, durch Reflexe an den Objektträgern getäuscht zu werden und die Superposition eines Bildes im reflektierten mit einem im durchgehenden Licht zu beobachten; ich habe daher Präparate ganz

Digitized by Google

frei über einem kleinen, in einer Messingplatte angebrachten Loche ausgespannt, alles ohne Erfolg. An einzelnen Stellen trat die erwartete Erscheinung auf; es zeigten aber andere Stellen entgegengesetztes, wieder andere gar keinen Unterschied. Störend waren dabei viele sehr lebhaft glänzende Punkte, deren Reflexe weder durch Einbetten in Cedernholzöl ($n = 1{,}51$), noch in Cassiaöl (dessen Brechungsexponent 1,58 dem der Holzfaser am nächsten steht[1])) zu entfernen waren.

Man muß natürlich erwarten (das Vorstehende zeigt es schon und man bestätigt es, indem man ein Präparat wie ein



Wechselstrombogenlampe 20 Amp.
Brennweite von L_1 und L_2 je 8 cm;
N Nicol drehbar mit Arm A;
Diaphragma D_1 hat 0,6 cm Durchmesser;
„ D_2 „ 0,3 „ „
O Objekt } Die auffallenden Strahlen sind
B Bild } nicht ganz richtig gezeichnet;
F event. farbige Platte.

Fig. 5 (in den wesentlichen Teilen $^1/_4$ nat. Größe).

Gitter im Spektrometer beobachtet), daß das Licht nach allen Seiten bei der Reflexion zerstreut wird. Ich habe daher die folgende Anordnung gewählt:

Im Mittelpunkt einer halbkugelförmigen, an der Kugelfläche versilberten Linse von 6 cm Durchmesser (vgl. Fig. 5)

1) C. Correns, Pringsheims Jahrbücher f. wissensch. Botanik 23. p. 282 u. 318 1891.

Digitized by Google

ist das Präparat mit etwas Cedernholzöl angeklebt. Durch die 3 mm weite kreisförmige Öffnung D_2 fällt polarisiertes Licht auf dasselbe. Als polarisierende Vorrichtung dient der Objektivnicol eines Zeissschen Mikroskopes (alle mir sonst unter die Hände gekommenen Nicols „schlugen" beim Drehen), welches nach Entfernen des Tubus horizontal umgeklappt ist. Alles vom Präparat zurückgeworfene Licht kommt wieder im Bildpunkt B zusammen und ein großer Teil desselben tritt in die Luft aus.[1])

Ich hoffte, wenn ich einen großen Teil des durch das Bild gegangenen Lichtes auffangen würde, dasselbe für die den Fasern parallelen Schwingungen heller zu sehen als für die dazu senkrechten. Aber alle Versuche in dieser Richtung (indem ich z. B. mit einer sehr starken Lupe oder mit meinem kurzsichtigen Auge beobachtete oder ein kleines Stückchen Paraffin — wie beim Jolyschen Photometer — oder einen fluoreszierenden Körper mit dem im Bilde konvergierenden Licht beleuchtete) waren ohne klares Resultat.

9. *Herstellung der Präparate.* Ich konnte den Mißerfolg nur noch in meinen Präparaten suchen. Sie waren nach der von H. Ambronn[2]) angegebenen Weise gefärbt und zeigten im durchfallenden Licht die dort beschriebenen Erscheinungen, wenn auch nicht so schön, wie ein mir von Hrn. Ambronn seiner Zeit geschenktes Präparat. Im reflektierten aber störten die vielen hellglänzenden, schon erwähnten Punkte, welche metallisches Gold sein mußten.

Ich habe dann Hölzer der verschiedensten Provenienz, solches, welches lange in Glyzerin und Alkohol gelegen hatte; lufttrockenes, das nie mit chemischen Agentien zusammen gekommen war; frisch aus dem lebenden Stamm geschnittenes; ferner verschiedene Sorten Cedernholz versucht. Ich habe Holz vorher nitriert, anderes mit Chlorhydratlösung 24 Stunden lang behandelt; ich habe das Goldchlorid künstlich verun-

1) Wurde das Silber der Belegung an einer dem Rand sehr benachbarten Stelle entfernt, so sah ich daselbst nichts vom Präparat. Versilberte gläserne Abdampfschalen geben oft auch ganz leidliche Bilder; ich habe aber bei späteren Versuchen die Halbglaskugel vorgezogen.

2) H. Ambronn, Sitzungsber. d. k. sächs. Akad. d. Wissensch., 7. Dezember 1896. p. 6 des Separatabzuges.

Digitized by Google

reinigt, ich habe die Holzschnitte teils trocken, teils unter Wasser der Lichtwirkung ausgesetzt etc. — alles vergebens.

Ich bin daher auf das — aus etwa zehn Holzschnittchen bestehende — Präparat zurückgegangen, welches ich seiner Zeit von Hrn. Ambronn als Geschenk erhalten hatte und habe mit diesem *alle* Versuche gut durchführen können.

Es war aber natürlich unbefriedigend, auf diese wenigen Präparate, die dann Unika waren, angewiesen zu sein. Auf meine Anfrage bei Hrn. Ambronn, ob ich nicht noch von seinen früheren Präparaten einige erhalten könne, schickte er mir in liebenswürdigster Weise das einzige, welches er noch besaß. Es enthielt drei Schnittchen — und auch diese zeigten das erwartete Verhalten.

Ich bekam dann später eine große Zahl von ihm neu hergestellter gefärbter Schnitte (die in Tab. II als *B* bezeichnet ist von demselben), und er teilte mir folgendes mit, was ich mit seiner Erlaubnis veröffentliche:

„Der eine Teil der übersandten Schnitte hat mehrere Tage in etwa 2 proz. Goldchlorid gelegen und ist dann nach dem Trocknen (und Belichten?) ausgewaschen worden. Bei diesem Verfahren erhält man, wie Sie sich jedenfalls selbst schon überzeugt haben, sogenannte vergoldete Schnitte; sie zeigen Metallglanz und die Membranen besitzen gar keinen oder nur wenig bemerkbaren Dichroismus. Woher dies kommt, darüber habe ich nur Vermutungen, jedenfalls ist der Mißerfolg bei diesem Verfahren vorauszusagen. Noch rätselhafter ist das Eintreten der intensiven Färbung mit starkem Dichroismus bei bloßem Benetzen oder Bestreichen mit Goldchloridlösung. Man schüttet am besten ein paar Tropfen der Lösung auf das Holz (ein größeres Stück, aus dem man nachher die Schnitte macht) und verteilt die Flüssigkeit mit einem Glasstab oder Pinsel; dann läßt man das Holz ein paar Tage trocknen; dabei tritt meist nur eine leichte Färbung oder auch gar keine auf; bringt man dann aber das Holz unter einen kräftigen Strahl der Wasserleitung, so tritt nunmehr die schönste Färbung oft in wenigen Minuten ein, und zwar am besten, wenn man in der Sonne trocknet. Beim nochmaligen Auswaschen unter der Wasserleitung sind die Farben noch intensiver. Diese Beobachtungen hatte ich rein durch Zufall

Digitized by Google

gemacht. Ich versuchte nun die Färbung zu beschleunigen, indem ich gleich nach dem Bestreichen mit Goldchlorid auf einem heißen Ofen trocknete und nach einer Stunde etwa das Wasser möglichst kalt aufströmen ließ, es trat dann die Färbung fast sofort ein, und sie wurde nach nochmaligem Wiederholen dieser Prozedur immer intensiver, so daß man etwa im Laufe weniger Stunden sehr schön gefärbte Hölzer hatte, aber die Färbung war fast niemals so gleichmäßig, als wenn dieses Verfahren auf mehrere Tage ausgedehnt wurde. Auch der Dichroismus war bei der schnellen Färbung lange nicht so stark als bei der allmählichen. Die Art des Holzes ist dabei fast ganz gleichgültig. Ich habe wegen der Gleichmäßigkeit der Fasern allerdings meist Fichtenholz zu den Versuchen genommen. Es scheint somit, daß hauptsächlich Temperatur- und Feuchtigkeitswechsel die intensive Färbung herbeiführt; bleiben die Holzstücke in der Lösung liegen, so tritt jedenfalls etwas ganz Anderes ein. Ist die Färbung bei dem ersten Versuch nur blaß ausgefallen, aber trotzdem deutlicher Dichroismus vorhanden, so kann man nunmehr auf noch einfachere Weise die Färbung und den Dichroismus verstärken; nämlich dadurch, daß man nochmals ein paar Tropfen Goldchloridlösung auf das Holz bringt und langsam trocknen läßt. Schon nach etwa ein oder zwei Stunden ist dann eine viel intensivere Färbung vorhanden."

Ich fahre nun fort mit der Beschreibung der an solchen Präparaten gewonnenen Resultate.

10. Der mikroskopische *Reflexionsversuch.* Die starke Zerstreuung des reflektierten Lichtes wies von vornherein auf die Benutzung von Objektivsystemen mit sehr großer Apertur hin. Die Versuche sind alle gemacht mit der Ölimmersion 2 mm, deren Apertur (1,3) Strahlen, die etwa 130° miteinander (also 65° mit der Mikroskopachse) einschließen, noch zur Bilderzeugung heranzieht.[1]) Dieses System gestattet auch gut die Anwendung des Vertikalilluminators.

Die Präparate waren in Canadabalsam unter Deckglas eingebettet. Störende Reflexe vom Objektträger habe ich nicht

---

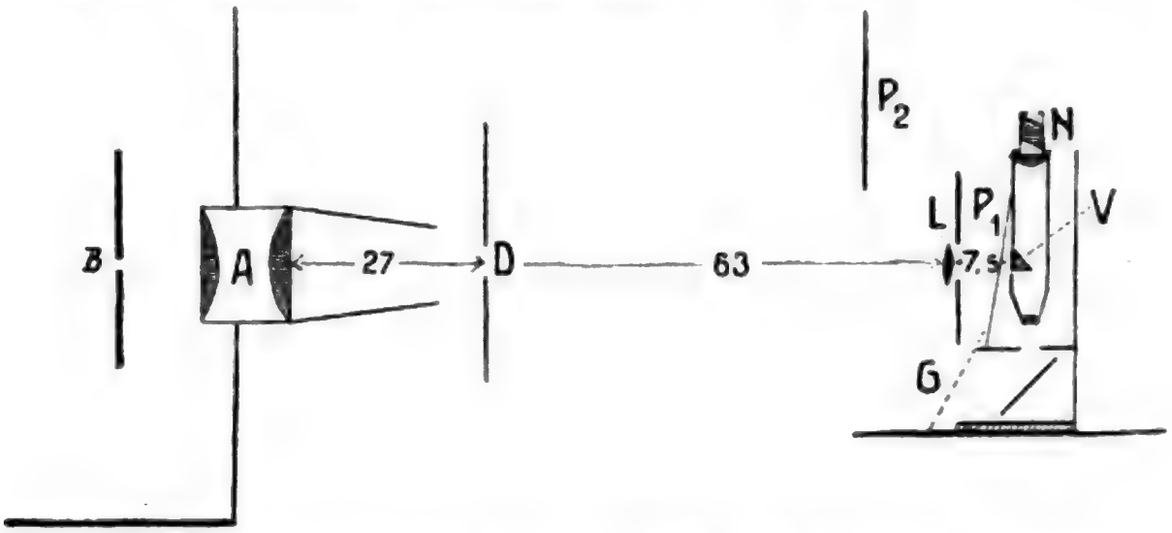
1) Die benutzte Vergrößerung war meistens 530-, bisweilen auch 1040 fach.

Digitized by Google

bemerkt. Anfangs habe ich denselben noch auf einer zweiten Glasplatte befestigt und den Zwischenraum zwischen beiden mit Cedernholzöl ausgefüllt, also die reflektierenden Stellen weiter vom Objekt entfernt; das scheint aber unnötig zu sein.

Mit einem Auerbrenner als Lichtquelle gelang es mir bald, Stellen zu finden, welche die gesuchte Erscheinung zeigen.

Bessere Bilder erhält man mit elektrischem Bogenlicht. Da die Aufstellung ziemlich diffizil ist, gebe ich die voll-



B Gleichstrombogenlampe (12 Amp.); vertikal (und horizontal) verschiebbar mit Trieb;
D Diaphragma von etwa 3 cm Durchmesser (unwesentlich);
L Linse von 7 cm Brennweite, 4 cm Durchmesser, abgeblendet auf 1,8 cm; sie ist mit Trieben vertikal und horizontal verschiebbar, so daß sie zentriert bleibt bei horizontaler Schiebung;
V Vertikalilluminator (total reflektierendes Prisma);
P_1 Pappschirm; er wird abwechselnd vor die Öffnung des Tubus geschoben oder vor die matte Glasscheibe *G* (sog. Salinglas);
P_2 passend irgendwo angebrachter Schirm als Schutz für die Augen;
N Okularnicol.

Der unterhalb des Objekttisches befindliche Abbésche Beleuchtungsapparat ist in der Zeichnung weggelassen.

Fig. 6. ($^1/_{15}$.)

ständigen Maße an, die ich benutzt habe (vgl. Fig. 6) und bemerke dazu noch folgendes:

Das ganze Beleuchtungssystem für den Vertikalilluminator muß gut zentriert sein. Man zeichnet sich am besten mit langen Linealen die Verlängerung des Lampenkastens auf den Tisch auf, sucht die Mittellinie und stellt in diese die Öffnung des Mikroskoptubus. Der von der (zweckmäßig mit Mattglas bedeckten) Linse *L* erzeugte Lichtkegel fülle diese Öffnung

Digitized by Google

einigermaßen aus. Man stellt zunächst im durchfallenden Licht scharf ein, geht dann zum reflektierten über, sucht die passende Neigung des Prismas, desgleichen die beste Stelle der Linse *L*, welche deshalb horizontal und vertikal mit Trieb verschoben werden kann. Hat man ein leidliches Bild, so geschieht die letzte Einstellung, indem ein Gehilfe die Bogenlampe hebt oder senkt.

Die Faserrichtung des Präparates wird in das Azimut 45° gegen die Reflexionsebene des Prismas (und damit auch des Beleuchtungsspiegels) gedreht. Dadurch wird der Einfluß der teilweisen Polarisation dieser Beleuchtungsvorrichtungen auf das Resultat vermieden.

Dieses Azimut braucht nach meiner Erfahrung im allgemeinen nicht streng eingehalten zu werden; aber andererseits darf man sich nicht zu weit von ihm entfernen, da, wenn die Lichtkomponente parallel den Fasern durch geändertes Azimut abnimmt, gleichzeitig die zu den Fasern senkrechte zunimmt.

Die Beleuchtung geschieht mit natürlichem Licht, die Beobachtung im polarisierten Licht lediglich mit dem Okularnicol *N*. Das Okular hat zweckmäßig ein Fadenkreuz.

Man suche in der Durchsicht (am besten zunächst mit schwächerer Vergrößerung) eine passend scheinende Stelle heraus, dann mit Ölimmersion wieder eine kleinere Partie, welche möglichst einfache Zeichnung bietet und welche mit Verstellen des Objektives nicht zu sehr gegeneinander verdrehte Bilder aufweist.

Für das reflektierte Licht stellt man meistens am besten auf die oberste Schicht oder deren Nähe ein. Das reflektierte Bild sei ruhig und möglichst frei von metallisch leuchtenden Pünktchen.

11. Die Figg. 7 a_1 a_2 b_1 b_2 sollen eine ungefähre Anschauung vom *Charakter* des Gesehenen geben; das auffallende Licht ist, soweit nichts anderes erwähnt ist, weißes. Nur die Partien zwischen $\beta_1 \beta_2$ und $\gamma_1 \gamma_2$ sind einigermaßen wiedergegeben; aber auch sie können auf richtiges Detail keinen Anspruch machen, ebenso decken sich nicht alle identischen Punkte in den verschiedenen Zeichnungen. Die volle Überzeugung kann nur eigenes Beobachten geben; am besten, indem man einen

Digitized by Google

Punkt, etwa am Fadenkreuz fixiert und nun rasch hintereinander das Bild im durchgehenden und reflektierten Licht vergleicht.

Die Zeichnungen sind aber, so gut wie möglich, unbefangene Reproduktionen des Gesehenen und absichtlich aufgenommen, ehe ich mir über die Deutung des Bildes klar war. Es sollte ein mir vollständig unbekanntes Objekt physikalisch analysiert werden.

Fig. 7 a_1 ist das Bild im durchgehenden Licht für die Schwingungen senkrecht zu den Fasern. Es ist schwach rötlich-gelblich gefärbt.

Fig. 7 b_1 durchgehendes Licht; Schwingungen parallel der Faser. Fig. 7 a_2 reflektiertes Licht; Schwingungen parallel der Faser. Fig. 7 b_2 reflektiertes Licht; Schwingungen senkrecht zu der Faser.

Die Analyse der Bilder ist die folgende:

a) Der Streifen $\alpha_1 \alpha_2 \beta_1 \beta_2$ erscheint im durchgehenden Licht stets hell, im reflektierten dunkel. Er ist wesentlich frei von Substanz (wenigstens in der abgebildeten Ebene). Dies bestätigt sich, wenn wir außer Analysator auch Polarisator anwenden. Fig. 8 *a* gibt das Bild für rotes Licht und gekreuzte Nicols (Azimut 90°).

b) Der Streifen $\alpha_1 \alpha_2 \gamma_1 \gamma_2$ ist eine Gefäßwand, auf welche wir senkrecht sehen. Im durchgehenden Licht ist sie rot für die Schwingungen senkrecht zu den Fasern, bläulichgrün für die Schwingungen parallel den Fasern; im reflektierten Licht zeigt sie die je zu dem durchgehenden wesentlich komplementären Färbungen, nur nicht ganz so intensiv wie im durchgehenden.

c) Die Analyse zwischen zwei Nicols bestätigt das sub a) und b) Gesagte (Fig. 8 *b*).[1]) Im Azimut 50° des Analysators, gerechnet vom Polarisator aus, ist die substanzleere Stelle $\alpha_1 \alpha_2 \beta_1 \beta_2$ hell, dagegen die Gefäßwand im großen ganzen dunkel. Die meisten Stellen der Gefäßwand werden von linearem Licht verlassen; das Verhältnis der Komponenten

1) Die in Fig. 8 *b* oben befindliche dunkle Partie (oberhalb der Linie *A B*) hatte nur wenig Licht erhalten. Die daher dunkle Stelle hat mit der Deutung des Bildes nichts zu schaffen.

Digitized by Google

dieses durchtretenden Lichtes parallel und senkrecht zu den Fasern ist *etwa* 0,08 (tg 5°) für Rot.

d) Die schmalen Streifen $\beta_1 \beta_2$, desgleichen $\gamma_1 \gamma_2$ sind Gefäßwände, hochkant gesehen; sie lassen die parallel den Fasern gerichtete Schwingung nicht hindurch, sie reflektieren sie vielmehr und sind daher im reflektierten Licht hell.

Die Stelle $\alpha_1 \alpha_2$ ist eine tiefer gelegene Gefäßwand, hochkant gesehen. Sie verhält sich qualitativ ebenso wie die gleichartigen Streifen $\beta_1 \beta_2$ und $\gamma_1 \gamma_2$, ist aber nicht deutlich abgebildet.

e) In den Gefäßwänden liegen (Fig. 7 b_1 u. a_2) die Stellen δ; sie sind hervorgebracht durch die in § 7 besprochenen Reflexe an schräg geneigten Gefäßwänden; sie erscheinen dementsprechend hell im durchgehenden Licht für faserparallele Schwingungen, dunkel für die gleichen Schwingungen im reflektierten.

Diese Deutung wurde von den Botanikern bestätigt.

12. Die Figg. 9 sollen *ungefähr* die mittlere Färbung der Streifen im weißen und deren Helligkeitsverhältnis im roten Licht andeuten. Die Figg. 10 geben das Aussehen im unpolarisierten weißen Licht; *a* ist die Abbildung der oberen, *b* die einer etwas tiefer gelegenen Schicht.

Der Vergleich der Bilder, welche man im unpolarisierten sieht, mit denen im polarisierten erhaltenen zeigt schon, wie viel mehr Differenzierung das letztere gibt.

Dies trat mir in einer überraschenden Weise entgegen, als ich die Bilder zeichnete. In Fig. 7 b_1 fielen mir helle Fasern ε auf, die ich in anderen Figuren, welche sich auf das gleiche, aber in anderer Weise beleuchtete Präparat bezogen, nicht gezeichnet hatte — sie waren, wovon ich mich nun überzeugte, für die eine Nicolstellung nicht zu sehen. Als ich den Nicol drehte (im roten Licht), zeigte sich, daß es Fasern waren, welche wahrscheinlich vom Rasiermesser beim Schneiden von der Gefäßwandung abgerissen wurden und welche sich unregelmäßig gelegt hatten, etwa in die Form der Fig. 11 $f\,\delta$. In der Faser war eine dunkle Linie zu erkennen, welche mit Drehen des Nicols wanderte (Fig. 11), und stets senkrecht zur Polarisationsebene des Objektivnicols (der Okularnicol war entfernt) stand. Es war ein Gitter, dessen Breite ich (nach der

Digitized by Google

Vergrößerung etc.) auf eine halbe bis eine ganze Wellenlänge schätzte (geometrisch richtige Abbildung vorausgesetzt).

13. Zur weiteren Erläuterung füge ich noch zwei Abbildungen hinzu:

a) Die Figg. 12 und 13 zeigen, was man mit Auerlicht sieht. Die Figg. 12 sind Abbildungen der obersten Schicht, Fig. 13 von einer etwas tiefer gelegenen Stelle. Es waren die ersten Bilder, in denen deutlich heraustrat, daß die reflek-

Fig. 11.

tierten Schwingungen wesentlich das Komplement zur durchgehenden sind.

b) Während diese Figuren wenig Einzelheiten erkennen lassen, geben die Figg. 14 (für faserparallele Schwingungen) ein sehr reichhaltiges Detail. Ich überzeugte mich an den verschiedensten Punkten dieses Präparates (welches wahrscheinlich aus feinen Gittern bestand und im reflektierten Licht ein ganz besonders ruhiges Bild zeigte, frei von den metallisch reflektierenden Goldpartikelchen), daß reflektiertes und durchgehendes Licht sich bis auf das kleinste ergänzten. Es ist sehr schwer, die Zeichnungen so zu machen, daß einerseits das Detail heraustritt, andererseits die zusammengehörigen Partien. Ich bin überzeugt, daß *korrekte Zeichnungen sich verhalten würden wie Positiv und Negativ einer Photographie.*

Wünschenswert ist, wie schon gesagt, ein Fadenkreuz, an welches man eine zu prüfende Stelle heranschiebt. Wechselt

Digitized by Google

man nämlich rasch das reflektierte und durchgehende Licht, so macht es den Eindruck, als ob die Erscheinung spränge (ähnlich wie Interferenzstreifen im polarisierten Licht), indem sich ein vorher heller Streifen scheinbar an die Stelle eines dunkeln begibt und umgekehrt.

14. *Der Kugelspiegelversuch* (Fig. 5). Nachdem mit den Ambronnschen Präparaten der Reflexionsversuch geglückt war, habe ich dieselben Objekte, die ich mikroskopisch untersucht hatte, auch für den Hohlspiegelversuch verwendet und nun sofort mit positivem Resultat.

Die Vorstellungen, welche man sich vom Verhalten der Präparate machen mußte, zeigten sich vollständig bestätigt. Die Objekte zerstreuen das Licht nach allen möglichen Richtungen. Dementsprechend sieht man das reflektierte Bild nicht nur in einem bestimmten engen Winkelraum, sondern nach allen Seiten, in manchen Richtungen heller, in anderen weniger hell. Auch mit Tabaksdampf oder auf einem Papierschirm läßt sich diese Lichtzerstreuung leicht erkennen.

Indem man so den Raum um den Hohlspiegel herum absucht, findet man bald Stellen, an denen die Helligkeitsunterschiede gut und im richtigen Sinn zu erkennen sind. Besser als diese erkennt man die Färbungsunterschiede. Man wird dadurch auch frei von den ungleichen Helligkeiten, welche die Nicoldrehungen auch im besten Falle noch begleiten. Man sieht das Bild gelblich-grünlich für Schwingungen senkrecht zur Faser (dies ist seine natürliche Färbung im reflektierten Licht); sie geht in einen rötlichen Ton über, wenn die Schwingungen der Faser parallel sind. Diese roten Schwingungen werden stärker zurückgeworfen als die dazu senkrechten.

Selbstredend kann man auch wieder mit natürlichem Licht beleuchten und mit einem Okularnicol untersuchen. Dies ist dann vorteilhaft, wenn man sich schon nach der anderen Anordnung über die besten Richtungen orientiert hat.

Der Übergang des Lichtes aus der ebenen Glasfläche in Luft ist natürlich mit teilweiser Polarisation verknüpft. Für die Färbung des Bildes muß dies aber ohne Belang sein. Der folgende Versuch ist frei von dem dadurch entstehenden Fehler auch bezüglich der Intensität. Die Fasern des Präparates liegen horizontal, man beobachtet das Bild mit Okularnicol

Digitized by Google

in einer (nahezu) vertikalen Ebene und findet es in rotem Lichte heller für die horizontal schwingenden, also in der Brechungsebene polarisierten Strahlen.

Der Hohlspiegelversuch ist in manchen Beziehungen instruktiv, namentlich durch seine Übersichtlichkeit. Wenn wir, um nur ein Beispiel anzuführen, finden (Fig. 15), daß in einer

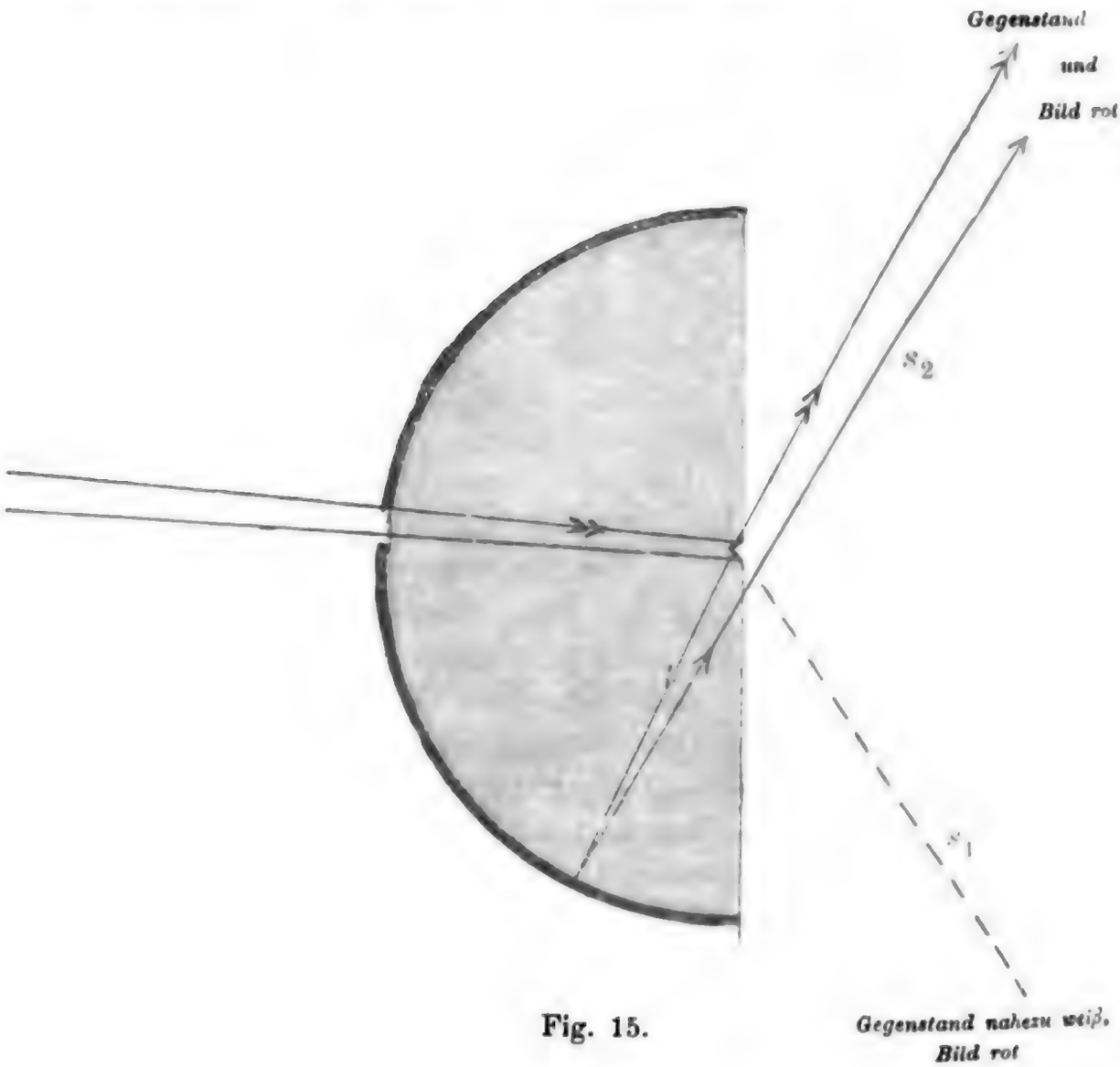


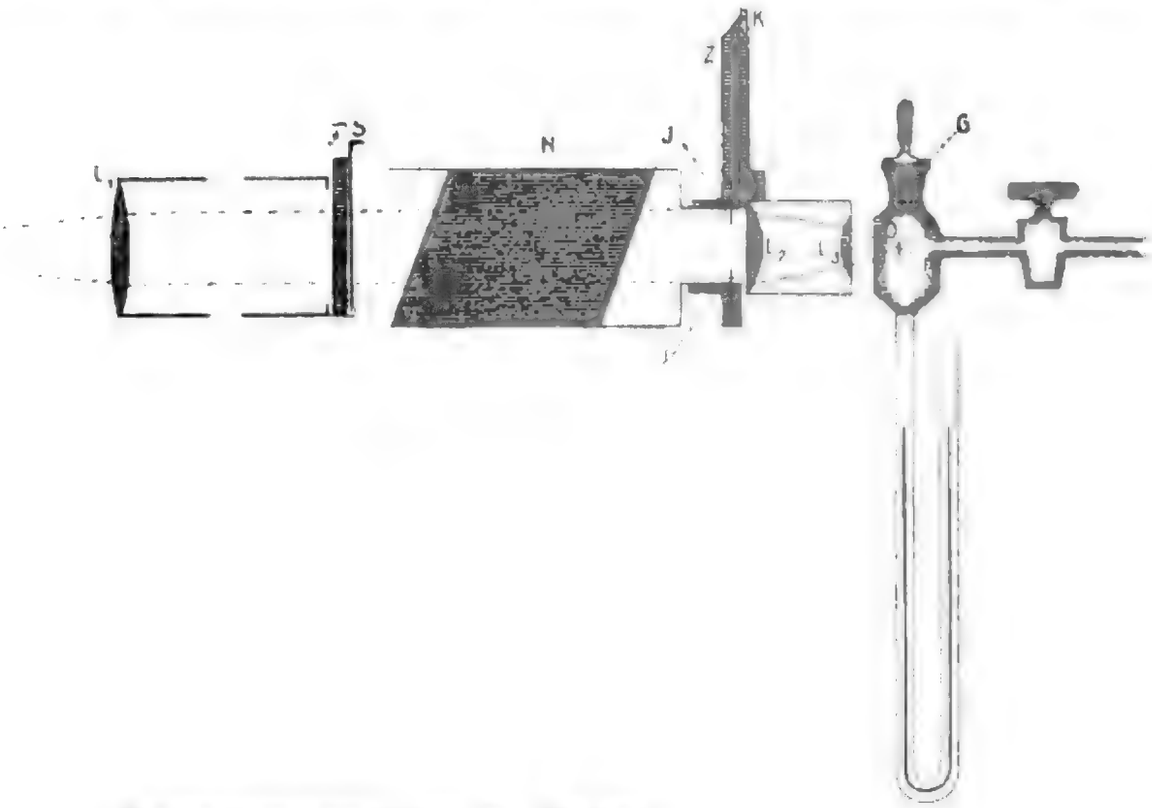
Fig. 15.

gewissen Richtung s_1 der Gegenstand (d. h. die nach dieser Richtung durchtretenden Strahlen) wesentlich ungefärbt, das dicht daneben gelegene Bild dagegen rot erscheint, so ist dies ungefähr das zu erwartende. In einer anderen Richtung (s_2) sehen wir dagegen Bild *und Gegenstand* rot. Das heißt offenbar: beide rühren her von Reflexion an zwei Ebenen, welche nahezu senkrecht zueinander stehen (vgl. Fig. 15, wo auf die

Digitized by Google

Brechung an der ebenen Vorderfläche der Halbkugel keine Rücksicht genommen ist).

15. *Absorptionsmessungen.* Da ich keine Messungen über die reflektierten und durchgegangenen Lichtmengen gemacht habe, so wäre immer noch die Auffassung möglich, daß es sich um Stoffe handle mit polarisierter Oberflächenfarbe, die



Wechselstrombogenlampe von 20 Amp.
L_1 hat 8 cm Brennweite
L_2 „ 4,5 „ „
L_3 „ 3,0 „ „
Abstand $L_2 L_3 = 2{,}5$ cm
„ $L_3 O = 1{,}2$ „
F farbige Platte;
S Metallschieber;
N Drehbarer Nicol;
$J J$ Irisblende, veränderlich durch Drehen des Zeigers Z, der auf einer Kreisteilung K sich bewegt;
O Objekt, auf dem Glimmerblättchen G angebracht, das in der Höhlung des eingeschliffenen Stopfens angekittet ist.

Fig. 16. ($^1/_3$.)

aber im übrigen dichroitisch wären (im oben definierten Sinn) wesentlich durch *Absorption*.

Um dies zu prüfen, wurden Thermometerversuche gemacht nach der Anordnung der Fig. 16. Die Einzelmaße sind daselbst angegeben.

In dem kleinen Luftthermometer (mit eingeschliffenem

Digitized by Google

Stöpsel geschlossen, mit Toluol abgesperrt) befand sich entweder ein berußtes Glimmerblättchen (um die ganze Strahlung zu messen) oder das auf Absorption zu untersuchende Präparat, das auf ein ganz dünnes Glimmerblättchen mit sehr verdünnter Canadabalsamlösung aufgekittet war.

Das Licht wurde abgestellt durch einen Metallschieber. Verschieden gefärbtes Licht wurde durch Miethesche Lichtfilter[1]) hergestellt. Sie sind jetzt überall erhältlich, gestatten daher eine Vergleichung, geben Farben[2]), die etwa so homogen sind, wie die Durchlaßfarbe guten roten Glases, und lassen (mit obiger Methode gemessen) vom Licht der Bogenlampe je nahezu gleiche Energiemengen durch.

Diese letztere Tatsache erklärt sich, wie mir Hr. Prof. Miethe mitteilte, daraus, daß die Filter (und ebenso auch, wie die Versuche zeigen, rotes Glas) noch sehr viel Ultrarot hindurchlassen.

Die in § 16 bis 19 mitgeteilten Messungen beziehen sich daher zum großen Teil auf Ultrarot und gestatten keinen Schluß auf das Verhalten gegen das sichtbare Licht.

Wenn ich die Zahlen trotzdem gebe, so geschieht es 1. weil sie erläutern sollen, wie weit man mit der Methode etwa kommen kann, und 2. weil die Unterschiede für die roten Schwingungen parallel und senkrecht zu den Fasern auch, nachdem das Ultrarot nach Möglichkeit ausgeschieden war, noch ungefähr ebenso groß sich ergaben (§ 20).

Sobald man die Strahlung auffallen läßt, steigt das Thermometer anfangs schnell, später langsamer und erreicht in etwa 15 Sek. seinen höchsten Stand. Immer nach diesem Zeitraum wurde die Ablesung gemacht. Man ließ dann abkühlen und machte eine zweite Beobachtung, nachdem der Nicol um 90° gedreht war. Arbeitet man in dieser Weise, so gibt das Thermometer ganz brauchbare Angaben.

Hat das Thermometer für eine Nicolstellung seinen höchsten Stand erreicht und wird nun der Nicol gedreht, so ändert sich

---

1) Flexoid von der Gelatinefabrik Hanau. Man darf sie der Erwärmung durch den Lichtbogen nicht zu lange aussetzen.

2) Das Grünfilter läßt leider noch das äußerste sichtbare Rot durch, es absorbiert aber das weniger brechbare Rot.

Digitized by Google

der Stand. Die damit abgelesenen als „konstante Differenzen“ in den Tabellen bezeichneten Unterschiede stimmen mit den nach dem ersten Verfahren erhaltenen gut überein, auch wenn der absolute Stand des Thermometers infolge weiterer Strahlungseinflüsse während der Beobachtungen sich allmählich ändert. Diese „konstanten Differenzen“ geben qualitativ den sichersten Anhalt.

Wurde das leere Thermometer mit vollständig geöffneter Irisblende 15 Sek. lang bestrahlt, so änderte sich sein Stand um 0,5 mm. Fiel die konzentrierte Strahlung auf ein dünnes, nicht berußtes Glimmerblättchen, so betrug der Ausschlag 2 mm. Ein frei gefaßtes Präparat wäre daher besser gewesen, ich verfügte aber nicht über genügend große.

Eine große Schwierigkeit liegt in der Inkonstanz der Lampe. Da aber meine Gleichstromlampe (12 Amp.) nicht genügende Wirkung gab, so war ich auf eine Wechselstrombogenlampe von 20 Amp. angewiesen. Man hört schon am Brummen der Lampe, wenn ihre Wirkung sich ändert. Ich habe versucht, die durch diese Inkonstanz verursachten Fehler durch die zeitliche Folge der Messungen zu eliminieren, was auch leidlich gelang.

Das berußte Glimmerblättchen läßt kein erkennbares Quantum Licht mehr hindurch, aber es reflektiert noch alle Farben sehr deutlich (vgl. unten).

16. Ich gebe die Resultate zweier Versuchsreihen. Die Zahlen von Tab. I sind gewonnen an denselben Schnitten, welche auch schon für die mikroskopische Beobachtung und für den Hohlspiegelversuch gedient hatten. Zwei der größten Schnitte waren nach Aufweichen des Canadabalsams mit Toluol aus dem Gesamtpräparat herausgenommen, gut mit Toluol ausgewaschen und dicht nebeneinander auf das Glimmerstreifchen aufgeklebt worden. Sie füllten ein Rechteck von ungefähr 4 mm Länge und knapp 2 mm Höhe aus.

Da das Bild beider Kohlen zusammen 2,5 mm in horizontaler, 2 mm in vertikaler Richtung maß, so konnte für eine Lage des Objektes (Fasern horizontal) eben die ganze leuchtende Fläche auf das Präparat gelegt werden.

Digitized by Google

Die Resultate[1]) sind:

Tabelle I.

Präparat A.

Fasern horizontal.

Diaphragmendurchmesser = 17 mm.

	Rot		Grün		Blau		Weiß
	15 Sek.	Konst. Diff.	15 Sek.	Konst. Diff.	15 Sek.	Konst. Diff.	15 Sek.
Schwingg. vertikal	5,5	3	4,3	ca. 1	4,0	ca. 1	18
„ horizontal	9,0		6,0		7,0		25

Berußter Glimmer.

Diaphragmendurchmesser = 4 mm.

	Rot		Grün		Blau	
	15 Sek.	Konst. Diff.	15 Sek.	Konst. Diff.	15 Sek.	Konst. Diff.
Schwingungen vertikal	9,0	2	9,0	2	10	2
„ horizontal	11,0		10,0		12	

Die Zahlen zeigen:

1. Der Nicol ist nicht ganz frei von dem Fehler des „Schlagens".

2. Rot wird stärker absorbiert als Grün und Blau.

3. Für alle Farben werden die Schwingungen, die parallel den Fasern laufen, etwas stärker absorbiert als die senkrecht dazu erfolgenden.

4. Von dem am stärksten absorbierten roten Licht wird nicht mehr als etwa 10 Proz. weggenommen; die Differenz der Absorption für das parallel und senkrecht zu den Fasern schwingende Licht beträgt nur etwa 4 Proz. des auffallenden „roten Lichtes".

17. Bessere Zahlen wurden mit einem Präparat von 4 × 5 mm Fläche erhalten. Dieser Schnitt konnte umgekittet

1) Die Ablesungen sind die halben Niveaudifferenzen in Millimetern. Dies gilt auch für alle folgenden Zahlen.

Digitized by Google

werden, so daß seine Fasern einmal horizontal, das andere Mal vertikal lagen. Hier das Resultat:

Tabelle II.

Präparat B.

1a. Fasern vertikal.

Diaphragmenöffnung = 18 mm.

	Rot		Grün		Blau	
	15 Sek.	Konst. Diff.	15 Sek.	Konst. Diff.	15 Sek.	Konst. Diff.
Schwingg. vert.	15,7	knapp	10,5	nicht sicher	9,5	nicht sicher
„ horiz.	16,3	1 mm	11,5	erkennbar	9,7	erkennbar

1b. Berußter Glimmer.

Diaphragmaöffnung = 5 mm.

	Rot	
	15 Sek.	Konst. Diff.
Schwingungen vertikal	11.2	3
„ horizontal	13,4	

2a. Fasern horizontal.

Diaphragmenöffnung = 18 mm.

	Rot		Grün		Blau	
	15 Sek.	Konst. Diff.	15 Sek.	Konst. Diff.	15 Sek.	Konst Diff.
Schwingungen vertikal	16,8	8	12,0	6	9,0	5,2
„ horizontal	27,0		19,0		12,5	

2b. Berußter Glimmer.

Diaphragmenöffnung = 6 mm.

	Rot		Grün	
	15 Sek.	Konst. Diff.	15 Sek.	Konst. Diff.
Schwingungen vertikal	15	5	13	3
„ horizontal	20,5		—	

Für eine strenge Rechnung fehlt die Grundlage. Wir können aber so überschlagen: Die Beobachtungen 1 a zeigen, daß der Nicolfehler fast kompensiert wird durch die Ver-

Digitized by Google

schiedenheit der Absorption; nimmt man, wodurch wir die Differenz der Absorptionen zu hoch einschätzen, vollständige Kompensation an, so ergibt sich

$$\frac{\text{Absorbierte Schwingungen} \parallel \text{Fasern}}{\text{Absorbierte Schwingungen} \perp \text{Fasern}} = 1{,}27\,.$$

Rechnen wir ohne eine derartige Abrundung mit den Zahlen der Reihe 2 (setzen die im Präparat absorbierten Lichtmengen bez. gleich 27 und 16,8; die auffallenden bez. 20,5 und 15 proportional), so findet sich[1]):

$$\frac{\text{Absorbierte Schwingungen} \parallel \text{Fasern}}{\text{Absorbierte Schwingungen} \perp \text{Fasern}} = 1{,}17\,.$$

Im Mittel kommt also eine Differenz von etwa 20 Proz. heraus.

Der ganze von der auffallenden roten Lichtmenge absorbierte Bruchteil ist aber[1])

$$\frac{16{,}0}{13{,}4} \cdot \left(\frac{5}{18}\right)^2 = 0{,}091\,.$$

Es werden also rund 10 Proz. dieses „roten Lichtes" absorbiert und von diesen wieder höchstens $^1/_4$ mehr von den den Fasern parallelen Schwingungen als von den dazu senkrechten, d. h. es gehen in einem Fall 90 Proz., im anderen etwa 93 Proz. hindurch.

Die Beobachtungen zeigen übereinstimmend, daß die Schwingungen parallel den Fasern, wie auch zu erwarten war, stärker gedämpft werden als die zu den Fasern senkrechten.

18. Es wurde nun (in Ermangelung guter Alaunplatten) zur Absorption der ultraroten Strahlen eine Wasserschicht von 13,5 cm Dicke zwischen Lampe und Nicol eingeschaltet. Die Wärmewirkungen fielen dadurch so stark, daß das Thermometer für die ganze Rotstrahlung bei voller Öffnung der Irisblende (18 mm) noch etwas weniger anzeigte, als vorher bei 4 mm Durchmesser der Blende. Die Messungen wurden dadurch sehr ungenau und ich war gezwungen, mich auf Mittelwerte aus vielen Beobachtungen zu beziehen. Trotzdem war

---

1) Es ist die Annahme gemacht, daß der Ruß alles Licht absorbiert. Dadurch kommt die Absorption des Präparates größer heraus, als sie in Wirklichkeit ist. Andererseits ist aber die Eigenabsorption des Glimmerblättchens nicht in Rechnung gesetzt worden.

Digitized by Google

die Übereinstimmung verschiedener Messungsergebnisse besser, als ich erwarten konnte.

Ich gebe, um ein Urteil über die Sicherheit des aus den Messungen folgenden zu ermöglichen, die Zahlen. Die Tab. III zeigt unter 1 die Wärmewirkungen auf den berußten Glimmer; in der letzten Spalte stehen die für die Absorption des Präparates *B* berechneten Werte, wie sie erhalten werden, wenn man die in derselben Horizontalen angegebene auffallende Strahlung kombiniert mit den Wärmewirkungen, die in Tab. III, 2 gegeben sind.

Tabelle III.

Wärmewirkungen.

Nr.	Farbe	Diaphragma-Durchmesser	Schwingungen *a* horizontal	Schwingungen *b* vertikal	Präparat *B* absorbiert (Schwingungen horizontal)
		1. Absorbierender Körper: Berußter Glimmer.			
1	Rot (Glas)	18 mm	8,26	0,41 weniger	45 Proz. † [1]
2	„ „	12 „	3,7	0,25 „	46 „ †
3	Grün	12 „	4,55	—	33,6 „ ††
4	Blau	12 „	2,35	—	30,0 „ †††
5	Grün	12 „	3,85	—	39,7 „ ††
6	Rot	12 „	3,57	0,07 „	47,6 „ †
7	Weiß	12 „	12,1	1,4 „	53 „
		8 „	4,46		63 „
		2. Absorbierender Körper: Präparat *B* (dickeres Präparat). Fasern vertikal.			
8	Rot (Glas)	18 mm	3,83	0,12 mehr	
9	Grün	18 „	3,44	0,12 „	
10	Blau	18 „	1,6	nicht bestimmbar	
11	Weiß	18 „	14,45	1,0 mehr	
		3. Absorbierender Körper: Präparat *A* (zwei dünnere nebeneinander, Fasern horizontal).			
12	Rot (Glas)	18 mm	2,75	—	33 Proz.
13	Weiß	18 „	7,3 7,1	1,65 weniger	26,5 „

1) Die Anzahl der Kreuze bezeichnet Beobachtungen, welche die gleiche Zahl geben sollten; die zeitliche Folge der Beobachtungen wird durch die Nummer der ersten Spalte angegeben.

Digitized by Google

Während nach Tab. III, 1 infolge der Nicolfehler die auffallende Helligkeit für vertikale Schwingungen etwas kleiner ist als für die horizontalen, zeigt umgekehrt Tab. III, 2 für dieselben eine etwas stärkere Erwärmung. Qualitativ ist also das Resultat unzweifelhaft, daß die faserparallelen Schwingungen stärker absorbiert werden.

Quantitativ wird man ungefähr folgendes sagen können. Beurteilt nach den Erwärmungen des geschwärzten Glimmers geben:

die horizontalen	Schwingungen	in	Rot	{ 2 5	Proz.	mehr	Helligkeit
„	„	„	„	Grün	6,7	„	„	„
„	„	„	„	Weiß	11,6	„	„	„

sagen wir im Mittel 6 Proz. mehr.

Das Präparat *B* gibt für

die vertikalen (faserparallelen)	Schwingungen	in	Rot		3,1	Proz.	mehr	Wärme
„	„	„	„	Grün	3,5	„	„	„
„	„	„	„	Blau	—	„	„	„
„	„	„	„	Weiß	6,9	„	„	„

im Mittel also, mit Rücksicht auf die größere auffallende Energiemenge, rund 10 Proz. mehr Absorption für Schwingungen parallel den Fasern als senkrecht dazu.

Zusammengestellt ergibt sich also:

	Schwingungen zu den Fasern		
	senkrecht	Mittel	parallel
Von auffallenden 100 Proz. Rot werden absorbiert	{ 45 46 47,6	46,3	50,9
„ „ „ Grün „ „	{ 33,6 39,7	36,6	40,2
„ „ „ Blau „ „	30	—	—
„ „ „ Weiß „ „	{ 53 63	58	63,8

Aus den Zahlen folgt das scheinbar ungereimte Resultat, daß Rot stärker absorbiert wird, als die anderen Farben, während doch das Präparat unzweifelhaft gelb-rötlich durch-

Digitized by Google

scheint. Der Widerspruch löst sich, glaube ich, aus dem Aussehen des spektral zerlegten durchgehenden Lichtes. Das Spektrum zeigt sich in allen Farben nahezu gleich stark geschwächt, mit Ausnahme des äußersten Rot. Dieses wird sehr stark weggenommen. Es wird also gerade ein Teil ausgelöscht, welcher zwar sehr starke Wärmewirkungen, aber sehr geringe physiologische Intensität besitzt.

19. Das dünnere Präparat *A* (Tab. III, 3) zeigt geringere Gesamtabsorption, aber einen größeren Unterschied je nach der Lage der Schwingungen:

	Schwingungen zu den Fasern	
	senkrecht	parallel
Von 100 Proz. auffallenden Rot werden absorbiert	26,4	33
„ „ „ Weiß „ „	21,2	26,5

Die Versuche zeigen qualitativ unzweifelhaft, daß die Schwingungen parallel den Fasern stärker absorbiert werden. Genauere Messungen wären sehr wünschenswert, da die mitgeteilten Unterschiede oft nur gerade außerhalb der Fehlergrenzen liegen und die Übereinstimmung mancher Messungen noch zufällig sein kann.

20. *Zusammenfassung der seitherigen Ergebnisse.* a) Das Präparat hat seine *eigene Farbe.* Wir erkennen diese in dem zu den Fasern senkrecht schwingenden Lichte. Diese Färbung kann durch die obigen Versuche selbstredend nicht erklärt werden.

Die natürliche Farbe verhält sich ähnlich derjenigen von schwach deckenden Aquarellfarben. Die am schwächsten deckenden, wie Kobalt, Preußischblau, Indigo, Pinkbrown haben (auf eine matte Glasplatte aufgetragen) im durchfallenden wie im reflektierten Licht wesentlich gleiche Färbung. Sie verhalten sich wie Resonatoren oder selbstleuchtende Körper, welche Licht nach allen Seiten ausstrahlen.

Die mehr deckenden Farben zeigen im reflektierten und durchfallenden Licht schon wesentliche Unterschiede; man bemerkt sie z. B. schon an Kadmiumgelb (ich führe nur einheitliche Farben an), mehr bei Chromgrün (Chromoxyd) und

Digitized by Google

Zinnober. Letzterer, im reflektierten Licht intensiv rot, erscheint im durchfallenden Licht wie ein mit viel Blau gemischtes Rot.

Unser Präparat steht am nächsten von den genannten Farbstoffen dem Zinnober, mit dem Unterschied nur, daß es im durchfallenden Licht rötlich, im reflektierten mehr bläulich erscheint. Dies entnehmen wir, ohne es, wie gesagt, erklären zu können, aus dem Verhalten gegen das senkrecht zu den Fasern schwingende Licht.

b) Neben der Färbung hat das Präparat Doppelbrechung. Es ist uns gelungen, deren Einfluß auf die Resultate zu eliminieren.

c) Den sub a) und b) genannten Eigenschaften superponiert sich eine Hertzsche Gitterpolarisation; die Gitterstäbe liegen in den Gefäßwänden und sind denselben parallel; sie bewirken die beobachteten komplizierten, aber in allen Details mit der Auffassung übereinstimmenden optischen Erscheinungen.

d) In den Gittern findet, wie zu erwarten war, für alle Wellenlängen eine Absorption durch Joulesche Wärme statt. Sie unterstützt die im durchgehenden Licht beobachteten Helligkeitsdifferenzen.

e) Die Beobachtungen im durchgehenden Licht zeigen die Verschiedenheit der Helligkeit für die Schwingungen, je nach deren Richtung, besonders auffallend. Denn für diese Beobachtungsart wirken alle Differenzen in demselben Sinne, auch die Zerstreuung des Lichtes durch Reflexion an den Gitterflächen. Dazu kommt, daß bei schwachen Objektivvergrößerungen wesentlich nur die zentralen Lichtbündel zur Bilderzeugung benutzt werden.

Beobachtungen im reflektierten Licht sind aus denselben Gründen nicht so günstig und erfordern im allgemeinen Objektive von großer Apertur.

f) Ich sehe nach alledem kein Bedenken mehr, die Erscheinungen, welche metallgefärbte Präparate im durchgehenden Licht geben, zur Deutung auf submikroskopische Gitterstrukturen zu verwenden.

Sollte in einzelnen Fällen — was namentlich anfangs zu erwarten ist — der Schluß aus dem Bilde im durchgehenden

Digitized by Google

Licht zweifelhaft erscheinen, so gibt der zwar weniger bequeme, aber doch gut durchführbare Reflexionsversuch ein Kriterium an die Hand.

C. Ausdehnung auf andere Präparate. Erledigung einiger weiteren Fragen.

Um den Gang der Darstellung nicht zu unterbrechen, habe ich einige Punkte ausgeschieden, die ich im folgenden zusammenstelle.

21. Hr. Ambronn war so freundlich, mir mit Goldchlorid behandelte Nesselfasern, welche sehr schönen „Dichroismus" zeigen, zuzuschicken. Ich habe mich auch an diesem Objekt in der früher angegebenen Weise überzeugt, daß im roten Licht, auch in den kleinsten Details, das reflektierte Licht die Ergänzung zum durchgehenden ist. Das Präparat ist wegen des einfacheren Bildes günstig.

Es ist aber auch noch in anderer Beziehung von Interesse. Es besteht aus einem röhrenförmigen Gebilde und die Beobachtung zeigt folgendes: Es ist eine Gitterstruktur vorhanden in der Röhrenwand parallel der Achse; aber außerdem auch noch auf der Innenwand der Röhre an manchen Stellen eine solche erkennbar[1]), welche senkrecht zur Achse orientiert ist (Spiralfasern?).

Die Fig. 17 *a b c d* geben eine ungefähre Abbildung des Gesehenen. Der angeführte Schluß ergibt sich aus dem Folgenden: Die der Achse parallele Gitterstruktur verdeckt die auf der Innenröhre vorhandene, sobald man mit Schwingungen arbeitet, die der Achse parallel sind. Beobachtet man mit dazu senkrechten Schwingungen, so findet man eine im reflektierten Bild (Fig. 17 *c*) hell werdende Partie; dieser entspricht im durchgehenden (Fig. 17 *a*) die dunklere. Daraus folgt die Struktur senkrecht zur Achse. Schematisch stellt dies Fig. 17 *e* dar.

Die Figg. 17 *b* und *c* geben das ungefähre Aussehen für Schwingungen parallel zur Achse. Hat man die zur Achse senkrechte Struktur einmal durch den Reflexionsversuch erkannt,

---

1) Am deutlichsten scheint's, wo eine enge Röhre im Innern scharf einstellbar ist.

Digitized by Google

so findet man sie nun auch wieder aus diesen Bildern heraus, obschon die Erscheinung dort stark durch die axiale Faserung überdeckt wird.

22. Neben einem Gitter müssen, wenn es von Schwingungen getroffen wird, die es nicht hindurchläßt, auch *Beugungserscheinungen* auftreten; solche zeigen sich auch sehr schön ausgesprochen neben den Nesselfasern. Sie verschwinden, sobald die Schwingungen senkrecht zur Faser sind. Man entfernt zu ihrer Beobachtung (ich hatte Immersionssystem) das vor den Mikroskopspiegel gestellte Mattglas, so daß man eine nahezu punktförmige Lichtquelle durch den Abbeschen Beleuchtungsapparat bekommt, den man passend einstellt. Will man, wie es wünschenswert ist, wenn es sich um ein scharfes Erkennen des Objektivs handelt, die Beugungserscheinungen möglichst unterdrücken, so wird deshalb das Mattglas vorgesetzt. — Ob diese Beugungserscheinungen einfach aus dem Huyghensschen Prinzip folgen oder ob hier vielleicht ein Einfluß des beugenden Körpers vorhanden ist, konnte ich noch nicht sicher entscheiden. Am Rande einer dünnen Silberschicht, auf Glas niedergeschlagen, finden sich scheinbar die gleichen Beugungsbilder; lediglich mit dem Unterschied, daß sie neben der Silberschicht nicht polarisiert sind. An den Rändern von Tuschschichten dagegen, die nahezu ebenso durchsichtig waren, wie die Nesselfasern für die gitterparallele Komponente, scheinen die Beugungserscheinungen andere zu sein.

23. Man beachte bei mikroskopischen Beobachtungen, daß Stellen mit zwei gekreuzten Gitterstrukturen sich wie ein überhaupt undurchsichtiger Körper verhalten müssen. Die Nesselfasern zeigen dies sehr schön. Man kann natürlich bei starken Vergrößerungen nicht ganz scharf einstellen.

24. Will man die Zurückführung des Beobachteten auf Gitterwirkung nicht annehmen, so sehe ich nur noch einen Ausweg, nämlich den, die Erscheinungen als solche von *polarisierten Oberflächenfarben* zu bezeichnen. Um mich über deren Verhalten zu orientieren, habe ich eine größere Zahl dichroitischer Stoffe in der Art untersucht, daß ich das Parallelstrahlenbündel der Bogenlampe auf dieselben in ca. 5 m Abstand möglichst senkrecht auffallen ließ und mit einem ebenfalls fast in die Flächennormale gestellten Fernrohr, welches

Digitized by Google

einen Okularnicol hatte, prüfte. Will man vor Täuschungen sicher sein, so darf von rückwärts kein Licht auf den Kristall kommen. Zu dem Ende war hinter den Präparaten unter ca. 45° ein Spiegel aufgestellt, welcher das von vorn durchgegangene Licht seitlich in den Raum und auf ein möglichst weit entferntes mattes schwarzes Tuch warf.

Von sämtlichen Körpern (im ganzen 20 Stück) konnte in dieser Art eine Verschiedenheit des reflektierten Lichtes je nach seiner Polarisation nur an fünfen erkannt werden: Magnesiumplatincyanür, Pennin, oxalsaurem Chromoxyd–Ammoniak, essigsaurem Kupfer und einem für eine Schwingung ganz wasserhellen Turmalin (aus Kärnten). Bei allen diesen zeigte sich, daß, wenn im durchgehenden Licht für eine gegebene Orientierung des Kristalles gegen die Lichtschwingungen eine gewisse Farbe vorhanden war, dieselbe auch bei *derselben* Orientierung im reflektierten auftrat.

Ich führe die Beispiele an.

Pennin.

	Durchfallendes Licht	Reflektiertes Licht
Nicol ∥ einer gew. Richtung .	braun	ebenso, aber schwach
„ ⊥ dazu	blau	blau, „ „

Oxalsaures Chromoxyd–Ammoniak.

	Durchfallendes Licht	Reflektiertes Licht
Nicol ∥ einer gew. Richtung	blau	ebenso, schwach aber deutlich
„ ⊥ dazu	rot	rot, „ „ „

Magnesiumplatincyanür.

	Durchfallendes Licht	Reflektiertes Licht
Nicol ∥ einer gew. Richtung . . .	rot	rot
„ ⊥ dazu	grün	grün

Digitized by Google

Turmalin.

	Durchfallendes Licht	Reflektiertes Licht
Nicol ∥ einer gew. Richtung . . .	wasserhell	hell
„ ⊥ dazu	bräunlich	dunkel

Mehrere Kristalle von Magnesiumplatincyanür zeigten alle das gleiche Verhalten; nur eine (zwischen Glasplatten eingebettete) Platte ergab insofern eine Abweichung, als da, wo die anderen im *durchfallenden* Licht grün zeigten (was in dem reflektierten Licht dieser Platte auch vorhanden war) die Platte braun erschien. Ich vermute hier eine Verunreinigung (die Berührung mit Glas war nicht die Ursache).

Bei Körpern, welche noch so schwach absorbieren, wie die angeführten, ist also der Oberflächenschiller von den Erscheinungen der metallgefärbten Präparate charakteristisch verschieden. Die angeführten dichroitischen Körper verhalten sich so, als ob das reflektierte Licht bis zu einer gewissen Tiefe in die Substanz eingedrungen wäre.

25. Es bleibt sonach nur noch die Frage, ob man eine Oberflächenfarbe annehmen soll, wie sie die für gewisse Wellenlängen selektiv sehr stark absorbierenden Stoffe (Fuchsin, Indigkarmin, Herapatit, Kaliumpermanganat etc.) zeigen. Bei diesen sollte nach der Haidingerschen Regel[1]) das reflektierte Licht komplementär zum durchgehenden gefärbt sein.

Zu einer experimentellen Entscheidung auch dieses Punktes scheinen zwei Möglichkeiten vorhanden: 1. die Phasendifferenzen bei der Reflexion[2]) und 2. in sehr einfacher Weise das Verhalten gegen verschiedene Farben.

Die Oberflächen- und Durchlaßfarbe dieser anomal dispergierenden Stoffe ist in komplizierter Weise von der Farbe abhängig. So macht, um nur von den ältesten bekannten Beispielen zu reden, chrysaminsaures Kali[3]) aus natürlichem

1) W. Haidinger, Fortschr. d. Phys. p. 273. 1852.

2) E. Wiedemann, Pogg. Ann. **151**. p. 1. 1874; E. Schenck, Wied. Ann. **15**. p. 177. 1882.

3) D. Brewster, Pogg. Ann. **69**. p. 552. 1846.

Digitized by Google

weißen Licht im Durchgang linear polarisiertes rötlichgelbes; Herapatit[1]) hat eine der grünen Oberflächenfarbe entsprechende intensiv rote Durchlaßfarbe, Kaliumpermanganat[2]) vier helle Maxima im reflektierten und entsprechende Absorptionsstreifen (in der Lösung).

Im Gegensatz dazu müßte metallische Gitterpolarisation die einfache Regel befolgen, daß sie mit abnehmender Wellenlänge stetig abnimmt. Und dies hat sich bisher bei den Präparaten auch immer so gefunden. Ein gutes Objekt sind Nesselfasern. Ich konnte von diesen unter dem Mikroskop leicht solche heraussuchen, welche z. B. für Rot eben die Gitterpolarisation noch deutlich zeigen; sie war dann in Grün schwächer, in Blau kaum zu erkennen. Man kann auch dies noch einem zufälligen optischen Verhalten einer supponierten Goldverbindung zuschreiben, man müßte dann freilich in den verschiedensten organischen Stoffen dieselbe Goldverbindung voraussetzen.

26. Wenig zugunsten einer solchen Annahme spricht aber die Tatsache, daß goldgefärbte Fichtenholzpräparate in einer Kohlensäureatmosphäre $^5/_4$ Stunden lang auf 180° (siedendes Anilin) erhitzt werden konnten, ohne ihre Gitterpolarisation zu verlieren. In Rot war sie jedenfalls noch gut zu erkennen, für Grün schien sie etwas abgenommen zu haben. Amylmerkaptangold, eine Verbindung, von welcher wohl vorausgesetzt werden darf, daß sie beständiger ist, als eine Goldverbindung, welche sich in den Holzfasern durch Einwirkung von Goldchlorid bilden könnte, wird bei der Temperatur des siedenden Anilins schon teilweise zersetzt; um so mehr sollte also eine solche organische schwefelfreie Goldverbindung bei 180° zerstört werden.

27. Wünschenswert wäre es natürlich, die gefärbten Stoffe sowohl als namentlich die *färbenden Metalle variieren* zu können. Ich habe versucht, Fichtenholz in der angegebenen Weise mit Silbernitrat (Waschen natürlich mit destilliertem Wasser), desgleichen mit Palladiumnitrat und Palladiumchlorid (konzentriert und verdünnt) zu färben. Die Silberpräparate

1) W. Haidinger, Pogg. Ann. 89. p. 251. 1853.
2) G. G. Stokes, Pogg. Ann. 91. p. 300. 1854.

Digitized by Google

fielen zufriedenstellend, die Palladiumpräparat weniger gut aus. Doch zeigten beide im durchgehenden Licht die Erscheinungen.

Mit einem Silberpräparat konnte ich auch (mit Immersion) den Reflexionsversuch an vielen Partien, namentlich den hochkant gestellten Zellwänden sehr klar und deutlich anstellen. Auf den Zellmembranen kamen aber auch kleine Stellen vor, welche die Umkehrung nicht zeigten. Diese gaben aber auch ein schlechtes, ganz verwaschenes Bild im reflektierten Licht; es lagen in dem Präparat dicht untereinander Zeichnungen, die sich gegenseitig durchschnitten, und an solchen Stellen treten für den Reflexionsversuch immer Unklarheiten ein, wie auch leicht zu verstehen ist und worauf ich schon früher hinwies (§ 10).

An den Palladiumpräparaten war der Reflexionsversuch unmöglich; das Präparat zeigte zu viel metallisch glänzende Partien, von denen noch dazu immer nur ganz wenige im reflektierten Licht gleichzeitig deutlich eingestellt werden konnten.

28. Wohl aber konnte ich mit diesen Präparaten das Verhalten gegen verschiedene Wellenlängen im durchgehenden Lichte prüfen. Es wurden daher nochmals in *reinen Spektralfarben* eine Anzahl Gold-, Silber- und Palladiumpräparate geprüft. Ein objektives Spektrum von etwa 10 cm Länge wurde auf einem Schirm entworfen, hinter dem das Mikroskop sich befand. Ein Schlitz von etwa 1,5 cm Breite war vor dem Beleuchtungsspiegel in dem Schirm angebracht, so daß man in leidlich homogenem Licht beobachtete. Das zum Spektrum ausgebreitete Licht fiel vorher auf einen vertikalen, etwa 1,5 m vom Schirm entfernten Spiegel, welcher 45° gegen den einfallenden Strahl geneigt war und der vom Orte des Beobachters aus mit einem Schnurlauf um eine vertikale Axe gedreht werden konnte, während seine Bewegung durch Anschläge begrenzt war. Auf diese Weise war es möglich, rasch nacheinander die Farbe zu wechseln.

Bei dem immerhin schwachen Licht eines objektiven Spektrums, bei der ferner ungleichen Helligkeit der Farben und der verschiedenen Empfindlichkeit des Auges gegen dieselben, ist es oft schwer mit Bestimmtheit zu sagen, ob die Diffe-

Digitized by Google

renzen der Helligkeit, welche man beim Drehen des Objektes (oder Nicols) beobachtet, für eine Farbe größer oder kleiner ist als für eine andere. Auch darf das Auge nicht überanstrengt sein.

Der gesamte Eindruck von vielen Beobachtungen ist aber der einer *stetigen* Abnahme der Unterschiede von Rot nach Blau; jedenfalls existiert für *keine dazwischen gelegene* Farbe ein ausgezeichnetes Verhalten. In sehr vielen Fällen scheint mir die *stetige* Abnahme ganz unzweifelhaft zu sein.

29. Nachdem sich so alle Beobachtungen vollständig glatt aneinander anschlossen, entstand mir die Frage, wie es komme, daß ich den in organischen Präparaten so auffälligen Einfluß der Farbe nicht auch bei den Metallzerstäubungen beobachtet hatte. Indem ich nun frühere Silberpräparate wieder vornahm, konnte ich bei diesen konstatieren, daß die ersten Erscheinungen, welche ich vor etwa einem Jahre beobachtet hatte und welche mich seiner Zeit nicht befriedigten, mehr leichte Änderungen der Farbennuancen, also des Gesamtcharakters, als der Helligkeit gewesen waren. Ich suchte nun absichtlich gerade Gitter herzustellen, welche für die größeren Wellenlängen die Gitterpolarisation besser als für die kleineren zeigen. Ich ging zunächst auf Silberzerstäubungen zurück, da ich dort schon Andeutungen besaß. Es erforderte, wie zu erwarten war, ziemlich viele Versuche, so daß ich nach systematischen Abänderungen erst mit dem dreißigsten Präparate zufrieden war. Ich will die Bedingungen angeben:

20 Leydener Flaschen von zusammen ca. 40000 cm Kapazität, geladen auf eine Schlagweite von 6 mm (zwischen Messingkugeln von 4 cm Durchmesser). Der Schließungsbogen besteht aus im ganzen etwa 1 m Draht (bewegliche Litze) von ca. 1 mm Durchmesser. Bisweilen sind noch Drahtspulen bezw. Teile derselben eingeschaltet, welche aus blankem Kupferdraht von 1,2 mm mit einem Durchmesser der Windungen von 4 cm gewickelt sind und 100 Windungen auf 70 cm Länge haben. Sie haben nicht viel Bedeutung und dienen nur zur feineren Regulierung. Die in erster Linie, wenn nicht ausschließlich, entscheidende elektrische Größe scheint nämlich die im Draht entstehende Joulesche Wärme zu sein.

Man läßt die Entladung hindurchgehen durch einen Silber-

Digitized by Google

draht von 0,066 mm Durchmesser. Derselbe ist möglichst glatt ausgespannt über eine 1,5—2 mm dicke Glasplatte von 9 cm Länge und 3 cm Breite. Auf den Metalldraht ist eine ebensolche Glasplatte von nur 5 cm Länge gelegt; beide Glasplatten werden durch fest angezogene gummierte Papierstreifen, welche an den Längsseiten angebracht sind, gegeneinander unverschiebbar gehalten. Man beobachtet auf diese Weise durch die *beiden* Zerstäubungen, die sich auf je einer der beiden Platten bilden. Man setze die Elektroden dicht an die Deckplatte heran, so daß nur das zwischen beiden Platten gelegene Drahtstück zerstäubt wird, da die Länge desselben natürlich von Wichtigkeit ist.

Man wird nach diesen Angaben jedenfalls in der Nähe günstiger Bedingungen sich befinden, so daß nur noch kleinere Variationen nötig sind. Etwas größere elektrische Energie pflegt günstig zu sein; man ist aber schon nahe derjenigen Entladungsstärke, bei welcher die Glasplatten gewöhnlich zerschlagen werden.

Die Zerstäubungen habe ich vorgenommen in Luft und in Kohlensäure ohne bemerkbaren Einfluß auf das Resultat. Sie scheinen im allgemeinen besser zu werden auf dem gewöhnlichen Glas (von alten photographischen Platten) als auf Spiegelglas.

Die so erhaltenen Silbergitter zeigen an vielen Stellen einen schwach rötlichgelben oder bräunlichen Ton für Schwingungen, die senkrecht zu den Stäben erfolgen, eine mehr ins Blaue fallende Farbe, wenn das durchtretende Licht den Stäben parallel schwingt. Am unzweifelhaftesten ist die Entscheidung durch Drehen des Okularnicols, deutlicher wird aber die Erscheinung mit einer dichroskopischen Lupe als Okular. Die letztere Beobachtungsart ist aber, weil das eine Bild nicht farbenfrei ist, nicht so einwandfrei. Man vermeidet diesen Fehler am besten, wenn die beiden Lupenbilder sich erstrecken in der Richtung der Gitterstriche (weil die metallfreien schmalen Zwischenstreifen dann kein Spektrum geben, wie man beim Gebrauch sofort übersieht).

30. Die Silberzerstäubungen zeigen in der Nähe der uns interessierenden Stellen breite, wie mit einem Pinsel hingewischte Partien, welche eine Art depolarisierende Wirkung

Digitized by Google

ausüben (Reflexion an kleinen Metallnadeln?). Diese sind sehr störend, wenn man beurteilen will, ob man an den in Betracht kommenden Stellen, falls linear polarisiertes Licht auffällt, durch Drehen des Analysators wieder vollständige Dunkelheit herstellen kann, wenn man also die Frage beantworten soll, ob das durchgegangene Licht linear polarisiert ist. Will man mit nahezu gleichfarbigem Licht beobachten, so macht sich wegen der geringen Helligkeit dieser Übelstand doppelt bemerkbar.

31. Ich glaube zwar, an vielen Stellen wieder vollständige Dunkelheit durch den Analysator erreicht zu haben (vgl. aber § 2); ich habe ferner in rotem Licht da, wo einmal deutliche Farbenänderung eintrat, auch konstatieren können, daß das eine Bild dunkler war als das andere, und zwar immer im richtigen Sinne. Es schien mir aber doch wünschenswert, dieselbe Erscheinung auch mit anderen Metallen zu erhalten, zumal der Dichroismus des Silbers in Betracht kommen könnte.

Es ist mir dies in sehr gut ausgesprochener Weise gelungen in einer Anzahl Partien von Messingzerstäubungen; ferner bei Gold und endlich bei Eisen (dünnster Unruhstahl oder Bolometerdraht von ca. 0,03 mm).

Da ich Platin ausführlich kannte, da dieses Metall mir gerade in den besten Präparaten keinen deutlichen Einfluß der Farbe gezeigt hatte und da die störende Depolarisation bei demselben kaum vorkommt, so erschien es mir besonders wichtig, auch bei diesem Metalle noch zu prüfen, ob sich nicht Gitter herstellen ließen mit klar ausgesprochenem Unterschied gegen die Wellenlänge.

Systematische Versuche ergaben als Bedingung:

a) zwischen zwei Glasplatten; obige Batterie; 25 Windungen der erwähnten Drahtspule; 5 mm Schlagweite; Platindraht 0,04 mm Durchmesser, 5 cm zerstäubt.

b) offen zerstäubt (in Luft oder Kohlensäure) gibt unter im übrigen denselben Bedingungen wie oben bisweilen bei 5, bei 7 und bei 10 mm Schlagweite Stellen, welche die Farbendifferenzen zeigen.

c) Dünnere Platindrähte mit geringerer Entladungsenergie zerstäubt, geben noch etwas bessere Resultate; z. B. Draht

Digitized by Google

von 0,02 mm Durchmesser, 3 cm zwischen Platten zerstäubt mit 4 bis 6 Flaschen und 3 bis 6 mm Funkenlänge. Mit Verminderung der Entladungsenergie treten caeteris paribus die Gitterwirkungen, mit Vermehrung derselben die Farbenunterschiede zurück.

Ich habe, namentlich nach Bedingungen a und c, Platinpräparate erhalten, welche die Unterschiede (bräunlich $\perp$, bläulich $\parallel$) wenn auch nicht so ausgesprochen wie die organischen Präparate, aber doch klar und gut zeigen und an den so ermittelten Stellen in rotem Licht Helligkeitsdifferenzen aufweisen. Ich habe ferner an einer großen Anzahl von Zerstäubungen verschiedener Metalle und an sicher weit über zweihundert Stellen derselben übereinstimmend das gleiche Verhalten gefunden.

Immerhin wäre es nicht ausgeschlossen, daß die geringen Farbendifferenzen, welche ich beobachtet habe, von einem Dichroismus des Metalles herrührten, der so schwach ist, daß ein Beobachter, den die Erscheinung nicht direkt interessierte, ihn als unsicher betrachtete und deshalb lieber nicht angab. Was mir dagegen spricht, ist der Umstand, daß die Farbendifferenzen gerade um so deutlicher hervortreten, je mehr man sich von denjenigen Bedingungen der Herstellung entfernt, bei denen starke Doppelbrechung zu erwarten wäre; und der weitere schon früher erwähnte, daß in den dickeren Metallschichten, die in der Mitte liegen, Doppelbrechung fehlt. Es ist mir aber nicht gelungen, die Farbenunterschiede in der obigen Art stärker zu bekommen. Ich vermute den Grund darin, daß man, um überhaupt ausreichende Zerstäubung zu erhalten, den Draht hoch über seine Schmelztemperatur erhitzen muß und damit wahrscheinlich schon auf die Bildung immer wesentlich gleicher Teilchen angewiesen ist.

Aus dieser Anschauung entsprang der folgende entscheidende Versuch. Ein Draht (0,06 mm dick) einer Legierung von 33 Proz. Gewichtsprozenten Platin mit 67 Proz. Silber wurde zwischen dicken Glasplatten zerstäubt und die Zerstäubung mit Salpetersäure behandelt. Es blieb dann ein Platingitter zurück, welches für Schwingungen, die senkrecht zu den Stäbchen stehen, gelblich (dies scheint die Durchlaßfarbe *sehr dünner* Platinschichten zu sein), für die denselben parallelen

Digitized by Google

Schwingungen grünlich-bläulich erschien. Das Bild erinnert durchaus an dasjenige der mit Metall imprägnierten Pflanzenfasern. Wenn ich noch hinzufüge, daß man an diesem Platingitter auch im reflektierten Licht wesentlich die Ergänzung zum durchgegangenen beobachtet, so scheinen mir damit auch die letzten Zweifel beseitigt zu sein, daß wir es in den metallgefärbten organisierten Präparaten, ebenso wie in den Metallzerstäubungen mit derselben Erscheinung, nämlich mit Hertzschen Gittern zu tun haben.

Straßburg i. E., 13. Dezember 1904.

(Eingegangen 25. Dezember 1904.)

Digitized by Google

3. *Einige Beobachtungen, die sich auf künstliche Doppelbrechung beziehen;* von *Ferdinand Braun.*

Nachdem ich gezeigt[1]) hatte, daß geschichtete Dielektrika, wenn ihre Struktur klein ist gegen eine Wellenlänge, sich elektrischen Wellen gegenüber verhalten wie ein homogenes, doppeltbrechendes Mittel, schien es mir wünschenswert, auch das optische Analogon zu realisieren. Aus dieser Absicht entstanden Versuche, welche mich dem eigentlichen Ziele nicht so nahe brachten, als ich angestrebt hatte. Es wurden dabei aber einige Beobachtungen gemacht, die ich einfach als Tatsachen referieren will. Auch mag es für die Fortführung der Arbeit nützlich sein, Wege mitzuteilen, welche aussichtsvoll schienen und doch nicht zum Ziele führten.

1. *Vorgetäuschte Doppelbrechung.* Glasfäden gelten als doppeltbrechend; sie mögen es auch sein, aber schwach. Man schneide sich aus Glaswolle ein Bündel möglichst geradliniger Stücke und mache daraus, am besten in einem hohlen Objektträger, eine flache Schicht von etwa 1 mm Dicke. Im Polarisationsmikroskop werden sie zwischen gekreuzten Nicols beim Drehen hell und dunkel. Umgibt man aber ein solches Bündel mit Zedernholzöl ($n = 1{,}51$), so ist der größte Teil der scheinbaren Doppelbrechung verschwunden. In Methylenjodid ($n = 1{,}74$) kommt sie wieder zum Vorschein, natürlich nicht so stark als wie in Luft.[2])

2. *Geschichtete Dielektrika* habe ich u. a. versucht in folgender Weise herzustellen. Eine Spiegelglasplatte von etwa 5 cm Breite wurde auf eine Länge von etwa 10 cm in sehr verdünnte Kollodiumlösung eingetaucht, herausgezogen und

1) F. Braun, Physik. Zeitschr. 5. p. 199. 1904.

2) Vgl. dazu auch O. Bütschlis Beobachtungen an Sprungsystemen von großer Regelmäßigkeit (Verh. Naturh. Med. Vereins Heidelberg. N. F. VII. p. 687 ff. 1904).

Digitized by Google

vertikal trocknen lassen. Es bildet sich eine Haut von Kollodium ($n = 1{,}517$), welche nur einen Bruchteil einer Wellenlänge dick ist. Sie wurde dann in eine alkoholische Lösung von Aloeharz eingetaucht ($n = 1{,}56$ ca.), nach dem Trocknen wieder in Kollodium, und so etwa zwanzig Doppelschichten aufeinander gelegt. Dann wurden die geschichteten Häute unter Petroleum mit einem scharfen Skalpell in Stücke von 1 cm² zerschnitten und diese noch gut naß von Petroleum aufeinander gelegt. In dieser Weise lassen sie sich leicht, ohne faltig zu werden, aufeinander packen. Päckchen von 30 solcher Schichten zeigten im konvergenten Licht das Kalkspatkreuz (vgl. aber § 3), Päckchen von 80 Schichten (in welchen also etwa 3000 Schichten auf weniger als 1 mm kamen) auch den ersten dunkeln bez. hellen Ring, wie ich erwartet hatte. An der Erscheinung änderte sich nichts, als ich alle Zwischenschichten mit einem Gemisch von Petroleum und Schwefelkohlenstoff vom Brechungsexponenten des Kollodiums ausgefüllt hatte.

Als ich aber zur Kontrolle statt der geschichteten dünnen Häutchen einfache Kollodiumhäute derselben Dicke aufeinander packte, zeigte sich dieselbe Erscheinung. Ein einziger, ebenso dicker Brocken eingetrockneten Kollodiums schien dagegen keine Kalkspatfigur zu geben.

Ich ersetzte die Kollodiumhäute durch dünne eingetrocknete Gelatineschichten — es zeigte sich das gleiche. Ich fand dann, daß dies Verhalten der Gelatinehäute längst bekannt ist; im Katalog von Steeg & Reuter werden solche als „Bertinsche Präparate“ angeführt.

Ich ersah dann des weiteren aus der Literatur[1]), daß sie vor Bertin schon von Nörremberg hergestellt waren; desgleichen, daß es sich, wie auch ich beobachtete, im allgemeinen um Erscheinungen handelt, wie sie zweiachsige Stoffe zeigen.

3. Mich interessierten die Versuche, weil ich hoffte, eine Doppelbrechung herstellen zu können, welche unzweifelhaft nicht auf Spannungen, sondern auf eine Schichtung zweier Stoffe von verschiedenem Brechungsexponenten zurückzuführen

1) Vgl. die Arbeiten von G. Quincke, insbesondere Ann. d. Phys. **10.** p. 478. 1893; desgleichen die l. c. p. 482 angeführte Literatur; ferner G. Quincke, Sitzungsber. der k. Akad. der Wissensch. zu Berlin 1904. p. 258.

Digitized by Google

sei. Dies wurde mir wahrscheinlich aus der mir zunächst überraschenden, aber auch längst bekannten Tatsache, daß Gelatine ihre einmal beim Eintrocknen erlangte Doppelbrechung nicht merklich ändert, auch wenn sie nach tagelangem Liegen in Wasser vollständig weich geworden ist. Zu einem entscheidenden Versuch bin ich, wie schon erwähnt, nicht gekommen. Der Gedanke aber, das Wasser in der aufgequollenen Gelatine durch den optisch fast gleich dichten Methylalkohol zu ersetzen, führte (gegen die ursprüngliche Erwartung) zum folgenden netten Versuch, den ich nicht erwähnt finde und deshalb mitteilen will.

Man lege die gewöhnlichen (auf Bindfäden, die sich in Rhomben zu durchkreuzen pflegen, aufgetrockneten) Gelatinetafeln so lange in destilliertes Wasser, bis sie ganz weich geworden sind; man schneide dann eine Anzahl Rhomben mit der Schere heraus und lege sie in Methylalkohol. Packt man solcher Plättchen dann fünf bis acht zwischen zwei dünnen Spiegelglasplatten in gleichsinniger Orientierung aufeinander,

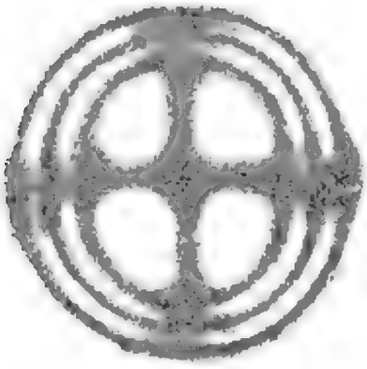


Fig. 1.

Fig. 2.

so erhält man das schönste Bild eines zweiachsigen Kristalles. Fig. 1 zeigt das Bild zwischen gekreuzten Nicols für eine bestimmte Orientierung des Präparates (die Diagonalen der Rhomben parallel den Polarisationsebenen), Fig. 2 für eine Drehung des Präparates um ca. 45°; beide Figuren für rotes Licht.

Beim obigen Präparat waren einfach auf gut Glück die Rhomben alle in derselben geometrischen Orientierung aufeinander gelegt. Das ist aber nicht ohne weiteres zulässig. In einem Rhombus können die langen Diagonalen optisch die-

Digitized by Google

jenige Rolle spielen, welche in anderen Gelatineplatten die kurzen haben. Ob überhaupt die Diagonalen eine optisch bevorzugte Richtung angeben, weiß ich nicht.

Sucht man gute und optisch gleichmäßige Stellen der Gelatineplatten heraus und legt sie optisch orientiert aufeinander, so schnüren sich in Präparaten, die etwa 15 Blättchen enthalten, die Isochromaten schon zu zwei getrennten Kurven ab.[1])

Schnitte durch solche Gelatinepakete senkrecht zu den Rhombenflächen geführt, scheinen sich, soweit sich dies beurteilen ließ, wie die entsprechenden Schnitte durch zweiachsige Kristalle zu verhalten.

Beim Einlegen in Methylalkohol werden die Gelatineplatten opalisierend, was auf eine Ausscheidung sehr kleiner Teilchen von anderem Brechungsexponenten hinweist. In Wasser zurückgebracht, verschwindet die Opaleszenz, kommt in Methylalkohol wieder, und so läßt sich das Spiel wohl an fünf bis sechsmal mit allmählich abnehmender Intensität wiederholen.

Äthylalkohol wirkt ähnlich wie Methylalkohol, aber optisch nicht so stark. Chloroform macht die Gelatine fast ganz undurchsichtig etc. etc.

Läßt man ein Methylalkoholpräparat austrocknen, so wird es wieder ganz wasserhell und zeigt im Polarisationsapparat noch die Hyperbelarme; die Ringe sind aber so breit geworden, daß man oft selbst den ersten nicht mehr sicher konstatieren kann.

4. Die folgenden Zahlen geben einen Vergleich der Doppelbrechung obigen Gelatinepräparates mit einigen Kristallen. Mein Präparat war 2,8 mm dick. Eine Apatitplatte, welche halb so dick wäre, oder eine Kalkspatplatte von 0,1 mm Dicke würden etwa gleich große Ringe geben.

---

1) Von Gelatineplatten, die in kleinen Blechrahmen eingetrocknet waren, sagt F. Klocke (N. Jahrb. f. Min. p. 262. Jahrg. 1881. 2. Abt.) schon: „Bei dickeren Platten kommen bunte lemniskatenähnliche Kurven und endlich auch die inneren kleinen Ringe um die Achsenpunkte hinzu“ (zu den für gewöhnlich lediglich beobachteten Hyperbeln). Die Behandlung, wie ich sie angab, scheint besonders regelmäßige Figuren zu liefern.

(Eingegangen 25. Dezember 1904.)

Digitized by Google

4. *Untersuchungen über Entladungserscheinungen in Geisslerschen Röhren;* *von Eduard Riecke.*

(Aus den Nachr. der kgl. Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen. Math.-physik. Kl. 1904. Heft 6.)

I. Apparate und Meßinstrumente.

Den Beobachtungen selber mögen einige Bemerkungen über die dabei benutzten Apparate und Meßinstrumente vorangeschickt werden.

1. Die Geisslersche Röhre, ihre Füllung und die zwei damit ausgeführten Beobachtungsreihen.

Der lichte Durchmesser der im folgenden benutzten zylindrischen Röhre betrug 2,374 cm, die Dicke des Glases 0,1009 cm, der Durchmesser der an kurzem Stile befestigten, als Kathode benutzten Aluminiumscheibe 2,307 cm, der Durchmesser der an längerem Stile befestigten Anode 2,309 cm. Der Abstand der Anode von der Kathode, die Länge der von der Entladung durchlaufenen Säule betrug 23,83 cm.

Zur Füllung der Röhre diente käuflicher *Stickstoff*; die den Stickstoff enthaltende Bombe stand zunächst in Verbindung mit einer kugelförmigen Vorlage. Der Druck des darin enthaltenen Gases konnte mit einem Quecksilbermanometer gemessen werden. Mit Hilfe eines Zweiweghahnes kann die Vorlage entweder mit der atmosphärischen Luft, oder mit der Luftpumpe verbunden werden. Durch die erste Verbindung werde der Druck des in der Vorlage enthaltenen Gases gleich dem Barometerstande b gemacht. Das Mischungsverhältnis des aus Stickstoff und Sauerstoff bestehenden Gases sei gegeben durch $N:O = x:y$; ist dann v das Volumen der Vorlage, so ist das Volumen des bei dem Drucke b in der Vorlage vorhandenen Stickstoffs gleich $(x/x+y)v$, das des Sauerstoffs gleich $(y/x+y)v$. Die Vorlage wird nun von der Luft abgeschlossen und mit der Stickstoffbombe verbunden; Stick-

Digitized by Google

stoff strömt ein und der Druck erreicht den Betrag $b + h$. Das Volumen des in der Vorlage befindlichen Sauerstoffs ist dann reduziert auf

$$\frac{y}{x+y} \cdot \frac{b}{b+h} \cdot v.$$

Bezeichnen wir das neue Mischungsverhältnis zwischen Stickstoff und Sauerstoff mit $x_1 | y_1$, so ist:

$$\frac{y_1}{x_1 + y_1} = \frac{y}{x+y} \cdot \frac{b}{b+h}.$$

Die Vorlage werde nun gegen die Bombe abgeschlossen und wieder mit der Atmosphäre verbunden; der Druck wird dadurch von neuem auf den barometrischen reduziert. Wird darauf abermals Stickstoff zugelassen, bis der Überdruck h wieder erreicht ist, so wird das neue Mischungsverhältnis:

$$\frac{y_2}{x_2 + y_2} = \frac{y}{y+x} \left(\frac{b}{b+h}\right)^2.$$

Nach n Einströmungen mit immer gleichem Drucküberschuß h wird das Verhältnis:

$$\frac{y_n}{x_n + y_n} = \frac{y}{x+y} \left(\frac{b}{b+h}\right)^n.$$

Bei dem benutzten Apparate konnte $h = \frac{1}{3} b$ gemacht werden; gehen wir aus von atmosphärischer Luft, so ist $y/x+y = \frac{1}{5}$; daraus folgt für

$n =$	11,	21,	31
$\frac{y_n}{x_n + y_n} =$	0,18,	0,0018,	0,0002.

In die Röhrenleitung, die von der Vorlage nach der Quecksilberluftpumpe führte, waren drei Waschflaschen eingeschaltet; von diesen waren zwei mit Pyrogallussäure, die dritte mit konzentrierter Schwefelsäure gefüllt. Die Röhrenleitung endigte in einer feinen Kapillaren, die von unten in eine durch Quecksilber gegen die Atmosphäre abgeschlossene Barometerröhre eingeführt war. Der torricellische Raum stand in unmittelbarer Verbindung mit der Geisslerschen Röhre, nur war zwischen beide noch eine mit wasserfreier Phosphorsäure gefüllte Röhre eingeschaltet.

Die erstmalige Füllung der Geisslerschen Röhre mit Stickstoff wurde in folgender Weise vorgenommen. Es wurden

Digitized by Google

zunächst elf Füllungen der Vorlage mit Stickstoff ausgeführt, und dabei die Vorlage nach jeder Füllung direkt mit der Atmosphäre verbunden. Bei zehn weiteren Füllungen wurde der überschüssige Gasinhalt durch die Waschflaschen hindurch teils in die Atmosphäre, teils in die Pumpe entleert, um die Luft aus den Verbindungsröhren zu verdrängen. Hierauf wurde bis zu einem Drucke von 0,019 mm ausgepumpt und dann Stickstoff zugelassen, der Druck in der Pumpe stieg dabei auf 0,283 mm. Unter diesen Verhältnissen wurden einige Vorversuche angestellt, bei denen die Stromstärken verhältnismäßig hohe Werte bis zu 5 Milliamp. erreichten. Die Pumpe wurde darauf noch viermal bis auf Drucke von 0,01—0,02 mm Quecksilber ausgepumpt und zwischendurch immer wieder mit Stickstoff gefüllt, der Druck betrug nach der letzten Füllung 0,244 mm. Mit diesem Drucke begann eine *erste* vollständige Reihe von Beobachtungen, die bis zu einem Drucke von 0,083 mm fortgesetzt wurden. Einzelne Störungen ergaben sich aus der Verwendung zu starker Ströme, welche den Druck, vielleicht auch den Gasinhalt der Röhre so beträchtlich änderten, daß die bei auf- und niedersteigender Stromstärke angestellten Beobachtungen eines Satzes nicht mehr auf den gleichen Druck reduziert werden konnten. Nach Abschluß der Beobachtungsreihe wurde die Pumpe viermal bis auf Drucke von einigen hundertstel Millimetern ausgepumpt und zwischendurch bis auf Drucke von etwa 15 mm mit Stickstoff gefüllt. Nach der letzten Füllung und der darauf folgenden Evakuation betrug der Druck 0,789 mm Quecksilber; mit diesem Drucke begann eine *zweite* Beobachtungsreihe. Es ist dieselbe, welche in einer früheren Mitteilung „Über Evakuation Geisslerscher Röhren durch den elektrischen Strom“ [1]) benutzt worden ist. Auch diese Beobachtungsreihe erlitt einmal eine Störung durch Verwendung eines zu starken Stromes, 2 Milliamp. Die Charakteristik der Röhre zeigte nach dem Durchgange dieses Stromes einen etwas anderen Verlauf als zuvor; nach einigen Tagen stellte sich aber der alte Zustand wieder her; gegen die Vergleichbarkeit der Beobachtungen dürfte also bei dieser zweiten Reihe kein Bedenken bestehen.

1) E. Riecke, Göttinger Nachrichten 1904. p. 156; Ann. d. Phys. **15.** p. 1003. 1904.

Digitized by Google

2. Die Druckmessungen.

Die Messung des Druckes in der Pumpe und in der damit verbundenen Geisslerschen Röhre wurde nach der von Hagen angegebenen Methode ausgeführt. Neben dem Auslaßrohr der Pumpe war zu diesem Zwecke ein Maßstab befestigt. Das Quecksilber in der Pumpe wurde so weit gehoben, daß eben noch Verbindung zwischen dem Quecksilbergefäße der Pumpe und zwischen der Geisslerschen Röhre bestand. In der Auslaßröhre stehe das Quecksilber dann bei dem Teilstriche h, in dem die Auslaßröhre umgebenden Gefäße in der Höhe h_0; der Druck des in der Pumpe enthaltenen Gases ist dann:

$$p = b - (h - h_0),$$

wo b den Barometerstand bezeichnet. Das Volumen des in dem Quecksilbergefäße und in den damit zusammenhängenden Teilen der Pumpe enthaltenen Gases setzt sich aus zwei Teilen zusammen; der eine unveränderliche reicht bis zu dem Teilstriche 960 mm des Maßstabes; der zweite veränderliche von da bis zu der Quecksilberkuppe bei h. Das Volumen des ersten Teiles sei V; das des zweiten kann berechnet werden, wenn die Auslaßröhre kalibriert ist. Wir bezeichnen mit ω das Volumen, welches ein Stück von 1 cm Länge der Kapillare besitzt, dann ist das Volumen des Gases:

$$V + \omega(96 - h).$$

Nun wird das Quecksilber gehoben, so daß es den ganzen Raum des Gefäßes und des Vorvakuums bis zu der Höhe d in der Nähe des Teilstriches 960 mm füllt. Die Kuppe des Quecksilbers in der Auslaßröhre stehe jetzt bei h_2, die Kuppe in der äußeren Röhre bei h_0'. Der Druck des Gases in dem verkleinerten Raum ist jetzt gleich

$$b - (h_1 - h_0').$$

Das Volumen ist gleich dem unveränderlichen Teile, der durch die in der Höhe von 960 mm liegenden Querschnitte der Ausflußkapillaren begrenzt wird, vermehrt um die in den beiden Schenkeln enthaltenen Volumina. Die Länge jenes Teiles sei gleich l cm. Dann ist das Volumen der komprimierten Luft:

$$\omega(l + 96 - h_1 + 96 - d).$$

Digitized by Google

Zur Bestimmung des ursprünglichen Gasdruckes p ergibt sich nach dem Gasgesetze die Gleichung:

$$p = (b - h_1 + h_0') \frac{\omega(96 - h_1 + 96 - d) + \omega l}{V + \omega(96 - h)}.$$

Setzt man hier:

$$b = p + h - h_0,$$

so erhält man zur Berechnung von p die Formel:

$$p = (h - h_1 + h_0' - h_0) \frac{\omega(96 - h_1 + 96 - d) + \omega l}{V - \omega(h - h_1 + 96 - d)\omega l},$$

oder:

$$p = (h - h_1)\left(1 + \frac{h_0' - h_0}{h - h_1}\right) \frac{\omega(96 - h_1 + 96 - d) + \omega l}{V - \omega(h - h_1 + 96 - d) - \omega l}.$$

Der Bruch $h_0' - h_0 | h - h_1$ ist aber gleich dem Verhältnisse zwischen dem Querschnitt der Kapillaren und zwischen dem freien, um den äußeren Querschnitt der Auslaßröhre verminderten Querschnitt des umgebenden Gefäßes.

Bei größeren Drucken konnte das Quecksilber nur so weit gehoben werden, daß ein Teil des Vorvakuums damit erfüllt war. Wir bezeichnen mit v den von dem komprimierten Gase erfüllten Teil des Vorvakuums, dieses gerechnet bis zu der Höhe des Teilstriches 960 mm. An Stelle der vorhergehenden Formel tritt dann:

$$p = (h - h_1)\left(1 + \frac{h_0' - h_0}{h - h_1}\right) \frac{v + \omega(96 - h_1) + \omega l}{V - v - \omega(h - h_1) - \omega l}.$$

Bei der benutzten Pumpe war:

$$V = 1060 \text{ ccm}, \quad \omega = 0{,}0404 \text{ ccm}, \quad l = 2{,}8 \text{ cm},$$

folglich $\omega l = 0{,}116$ ccm. Ferner war $v = 21{,}2$ ccm, wenn das Quecksilber gerade bis zu dem Anfange des Vorvakuums gehoben wurde, $v = 10{,}6$ ccm, wenn die Hälfte des Vorvakuums mit Quecksilber gefüllt war. Das Verhältnis $(h_0' - h_0)/(h - h_1)$ war gleich 0,012.

3. Messungen der Stromstärke und der Elektrodenspannung.

Zur Messung der Stromstärke diente ein Zeigerinstrument von Reiniger mit aperiodischer Dämpfung; das Instrument wurde im Nebenschlusse mit einem Präzisionsrheostaten von

Digitized by Google

Siemens benutzt. Die für verschiedene Nebenschlüsse geltenden Reduktionsfaktoren sind im folgenden zusammengestellt:

Nebenschluß	Wert eines Skalenteiles in Ampère
10 000 Ohm	$1{,}0351 \times 10^{-6}$
200 „	$2{,}1418 \times 10^{-6}$
100 „	$3{,}2708 \times 10^{-6}$
20 „	$12{,}295 \times 10^{-6}$

Zur Messung der Elektrodenspannung wurde ein Braunsches Elektrometer verwandt. Die Reduktion der Ablesungen auf Volt wurde auf graphischem Wege vorgenommen. Zur Konstruktion der hierzu dienenden Kurve genügen die folgenden Angaben:

Messung am Elektrometer	Volt
3	370
6	710
9	1063
12	1418
15	1722

4. Längenmessungen im Innern der Röhre.

Die Länge der verschiedenen Teile der Entladung wurde mit Hilfe eines parallel zu der Röhre aufgestellten Millimeterstabes gemessen. Im Anfang wurde der Maßstab in einen Abstand von etwa einem Meter von der Röhre gebracht; die Ablesung erfolgte dabei mit einem Fernrohre, das auf einem Schlitten befestigt, längs dem Maßstab verschoben werden konnte. Es zeigte sich indessen, daß bei kleinen Stromstärken und großen Verdünnungen der zur Achse der Röhre senkrechte Kreuzfaden nicht mehr sicher auf die Grenzen der verschiedenen Teile der Entladung eingestellt werden konnte, da diese Grenzen im Fernrohre sehr verwaschen erschienen. Es war besser, den Maßstab in unmittelbare Nähe der Röhre zu bringen, und mit Lupe oder mit bloßem Auge abzulesen. Dabei diente zum Einstellen eine Art von Diopter mit zwei $^1/_3$ mm dicken Messingdrähten, die in einer zum Maßstabe senkrechten Ebene in schicklichem Abstande parallel miteinander ausgespannt waren. Dieses Diopter war auf einem Schlitten befestigt, der längs der Teilung leicht verschoben werden konnte und der gleichzeitig einen Nonius trug.

Digitized by Google

Es mögen zunächst ein paar Beispiele von Messungen mitgeteilt werden, die über den Grad der erreichten Genauigkeit ein Urteil erlauben.

1. Beobachtungen vom 24. November 1903. Ablesung mit Fernrohr, Füllung der Pumpe mit Stickstoff.

Druck in der Pumpe vor dem Durchgang des Stromes 0,283 mm, nach dem Durchgang 0,294 mm; im Mittel 0,288 mm. Stromstärke und Spannung betrug vor Anstellung der Längenmessungen $1{,}010 \times 10^{-3}$ Amp. und 687 Volt, nach den Beobachtungen $1{,}035 \times 10^{-3}$ Amp. und 668 Volt. Im Mittel war die Stromstärke gleich $1{,}023 \times 10^{-3}$ Amp., die Elektrodenspannung gleich 677 Volt.

Die Kathode werde im folgenden mit dem Buchstaben K bezeichnet, der Scheitel der geschichteten positiven Lichtsäule mit S, die Scheitel der aufeinander folgenden Schichten von S an gerechnet mit S_1, S_2 . . . ; es ergeben sich dann die folgenden Ablesungen an dem Maßstabe:

K	S	S_{10}	S
2,93	9,94	25,31	9,82
	10,00	25,39	9,84
	9,91	25,32	9,80
	9,91	25,30	9,82
		25,29	
		25,28	
Mittel	9,94	25,31	9,82

Hieraus folgt für die mittlere Länge sämtlicher Schichten der Wert

$$^1/_{10}\, S\, S_{10} = 1{,}543 \text{ cm}.$$

Wie man sieht, verschieben sich die Punkte S und S_{10} während der Beobachtung etwas nach der Kathode hin.

Der Vertikalfaden des Fernrohres wurde hierauf auf die einzelnen Schichtenköpfe der Reihe nach eingestellt. Im Hin- und Hergehen des Fernrohres ergaben sich dabei die folgenden Ablesungen:

S	S_1	S_2	S_3	S_4	S_5	S_6	S_7	S_8	S_9	S_{10}
9,50	11,30	12,82	14,38	16,07	17,63	19,14	20,56	22,12	23,69	25,18
9,54	11,24	12,84	14,42	15,91	17,47	18,89	20,38	21,87	23,42	24,92
				Mittelwerte:						
9,52	11,27	12,83	14,40	15,99	17,55	19,01	20,47	21,99	23,55	25,05
				Differenzen:						
	1,75	1,56	1,57	1,59	1,56	1,46	1,46	1,52	1,56	1,50

Digitized by Google

Für die Länge der ersten Schicht ergibt sich hiernach der Wert:

$$l_1 = S S_1 = 1{,}75 \text{ cm},$$

für die mittlere Länge der folgenden Schichten von $S_1 - S_{10}$ der Wert:

$$l_m = 1{,}531 \pm 0{,}016 \text{ cm}.$$

Die mittlere Abweichung der einzelnen Schichtenlänge von dem Mittelwerte beträgt $\pm 0{,}048$ cm.

Zur Vervollständigung führen wir noch einige andere Abmessungen an, die für die Entladungserscheinung von Bedeutung sind. Die Grenze der leuchtenden Kathodenschicht werde mit L, die innere Grenze des Kathodenglimmlichtes mit G bezeichnet. Dann ist:

$$K L = 0{,}18 \text{ cm}, \quad K G = 0{,}55 \text{ cm}, \quad K S = 6{,}74 \text{ cm}.$$

Die Temperatur betrug 17,8°.

2. Beobachtungen vom 4. Dezember 1903. Der Maßstab war unmittelbar neben der Röhre aufgestellt, die Ablesung erfolgte mit der Dioptervorrichtung. Der Druck in der Röhre betrug vor dem Durchgange des Stromes 0,217 mm, nach dem Durchgang 0,220 mm, im Mittel 0,218 mm. Die Stromstärke war vor den Messungen gleich $2{,}033 \times 10^{-3}$ Amp., nach den Messungen $2{,}221 \times 10^{-3}$ Amp., im Mittel $2{,}127 \times 10^{-3}$ Amp. Die Elektrodenspannung betrug 840 Volt.

Die beim Vor- und Zurückschieben des Schlittens gemachten Ablesungen sind die folgenden; A bezeichnet die Anode.

K	L	G	S	S_1	S_2	S_3	S_4	S_5	S_6	S_7	A
4,94	5,33	5,50	16,13	17,87	19,39	20,85	22,27	23,72	25,11	26,53	28,41
4,94			16,18	17,89	19,42	20,86	22,30	23,71	25,13	26,54	

Daraus folgt:

$$l_1 = S S_1 = 1{,}73 \text{ cm}.$$

Im Mittel aus den Differenzen $S_1 S_2 - S_6 S_7$ wird:

$$l_m = 1{,}442 \pm 0{,}015 \text{ cm}.$$

Die mittlere Abweichung der einzelnen Schichtenlängen von dem Mittelwerte ist gleich $\pm 0{,}041$ cm.

Im übrigen ergibt sich:

$$K L = 0{,}39, \quad K G = 0{,}56, \quad K S = 11{,}21,$$
$$K A = 23{,}80.$$

Digitized by Google

Aus der Differenz der Ablesungen K und A ergibt sich der Abstand der Kathode von der Anode, die Länge des Entladungsraumes, wenn man zu 23,80 noch die Dicke des Diopterdrahtes 0,33 mm hinzurechnet. Die Länge des Entladungsraumes beträgt daher 23,83 cm.

Die Temperatur betrug 15,4°, die Füllung der Röhre war dieselbe, wie bei den Beobachtungen vom 24. November.

Die Kathodenplatte stand nicht genau senkrecht zu der Länge der Röhre, es wurde in der Regel auf den oberen und den unteren Rand eingestellt und aus den um etwa 1 mm differierenden Ablesungen das Mittel genommen.

Bei jedem Satze wurde einmal mit zunehmenden und dann mit wieder abnehmenden Stromstärken beobachtet, um den Einfluß kleinerer Veränderungen im Zustande des eingeschlossenen Gases zu eliminieren. Die Störungen, von denen in der ersten Nummer dieser Mitteilung die Rede war, machten sich eben dadurch kenntlich, daß die Beobachtungen bei abnehmendem Strome mit denen bei zunehmendem nicht mehr übereinstimmten. Bei nicht zu starken Strömen aber zeigten jene Werte eine befriedigende Übereinstimmung; das mag durch folgendes Beispiel erläutert werden.

Beobachtungssatz der zweiten Reihe. Druck 0,772 mm.

i		V		G		S	
0,053	0,052	1310	1320			2,76	2,82
0,108	0,108	1233	1240			3,09	3,08
0,178	0,181	1042	1038	0,39	0,40	4,05	4,13
0,284	0,286	1000	998	0,34	0,39	4,62	4,61
0,601	0,617	998	995	0,32	0,34	4,88	4,90
0,795		998		0,27		4,97	

II. Die charakteristischen Kurven der Entladungen.

Mit Bezug auf die Bezeichnung der einzelnen Beobachtungssätze, die Verhältnisse des Druckes und der Temperatur, unter denen die Beobachtungen angestellt wurden, möge auf die in der früheren Mitteilung[1]) enthaltene Tab. 1 verwiesen werden.

---

1) E. Riecke, Göttinger Nachr. 1904. p. 357; Ann. d. Phys. 15. p. 1004. 1904.

Digitized by Google

Aus der zweiten Beobachtungsreihe, welche aus dem schon angegebenen Grunde einen regelmäßigeren Verlauf zeigt als die erste, ergaben sich die folgenden Resultate:

Beobachtungssatz:	I		II		III	
Druck, mm Hg:	0,779		0,772		0,771	
	i	*V*	*i*	*V*	*i*	*V*
	0,057	1280	0,052	1315	0,211	1014
	0,074	1220	0,108	1235	0,336	987
	0,115	1177	0,179	1040	0,730	984
	0,183	1026	0,285	1000	0,975	979
	0,290	992	0,609	996		
	0,619	983	0,795	998		

Die Stromstärken sind in Milliampère, die Elektrodenspannungen in Volt angegeben. Die Ströme waren erst von einer Stärke von 0,1 Milliamp. an vollkommen stetig. Bildet man die Mittel aus benachbarten Wertpaaren der drei Beobachtungssätze, so ergibt sich die folgende Tabelle:

1.

Druck: 0,774 mm.

i	0,054	0,074	0,111	0,181	0,211	0,287	0,336	0,614	0,730	0,795	0,975
V	1297	1220	1206	1033	1014	996	987	989	984	998	979

Beobachtungssatz:	IV		V		VI	
Druck, mm Hg:	0,423		0,423		0,422	
	i	*V*	*i*	*V*	*i*	*V*
	0,106	810	0,138	808	0,700	877
	0,150	798	0,237	805	0,926	900
	0,251	800	0,362	816	1,071	930
			0,757	844		
			0,973	857		

Beobachtungssatz:	VII		VIII		IX	
Druck, mm Hg:	0,426		0,427		0,425	
	i	*V*	*i*	*V*	*i*	*V*
	0,138	821	0,353	826	0,131	818
	0,235	821	0,745	877	0,336	817
	0,357	829	0,956	891	0,998	894
	0,747	886	1,139	902		
	0,954	917				

Digitized by Google

Die Mittelbildung führt zu der Tabelle:

2.

Druck: 0,424 mm.

i	0,106	0,136	0,150	0,241	0,336	0,357	0,700	0,750	0,926	0,970	1,105
V	810	816	798	809	817	824	877	869	902	889	916

Beobachtungssatz:	XI		XII		XIII	
Druck, mm Hg:	0,230		0,231		0,230	
	i	V	i	V	i	V
	0,095	687	0,093	675	0,244	760
	0,114	717	0,112	703	0,363	799
			0,157	723	0,704	880
			0,257	758	0,890	908
			0,379	820		

Beobachtungssatz:	XIV		XV	
Druck, mm Hg:	0,231		0,231	
	i	V	i	V
	0,709	888	0,087	677
	1,000	950	0,146	728
			0,682	903
			0,855	943
			1,145	1000

Durch Mittelbildung ergibt sich die Tabelle:

3.

$p = 0{,}231$ mm.

i	0,092	0,113	0,151	0,250	0,371	0,698	0,872	1,000	1,145
V	680	710	725	759	809	890	925	950	1000

Beobachtungssatz:	XX		XXI		XXII	
Druck, mm Hg:	0,224		0,222		0,219	
	i	V	i	V	i	V
	0,134	789	0,137	765	0,136	760
	0,335	846	0,333	825	0,339	832
	0,661	927	0,659	910	0,685	934
	0,834	943	0,831	946	0,868	972
	1,107	1012	1,222	1032	1,161	1051

Im Mittel ergibt sich aus diesen Sätzen die folgende Tabelle:

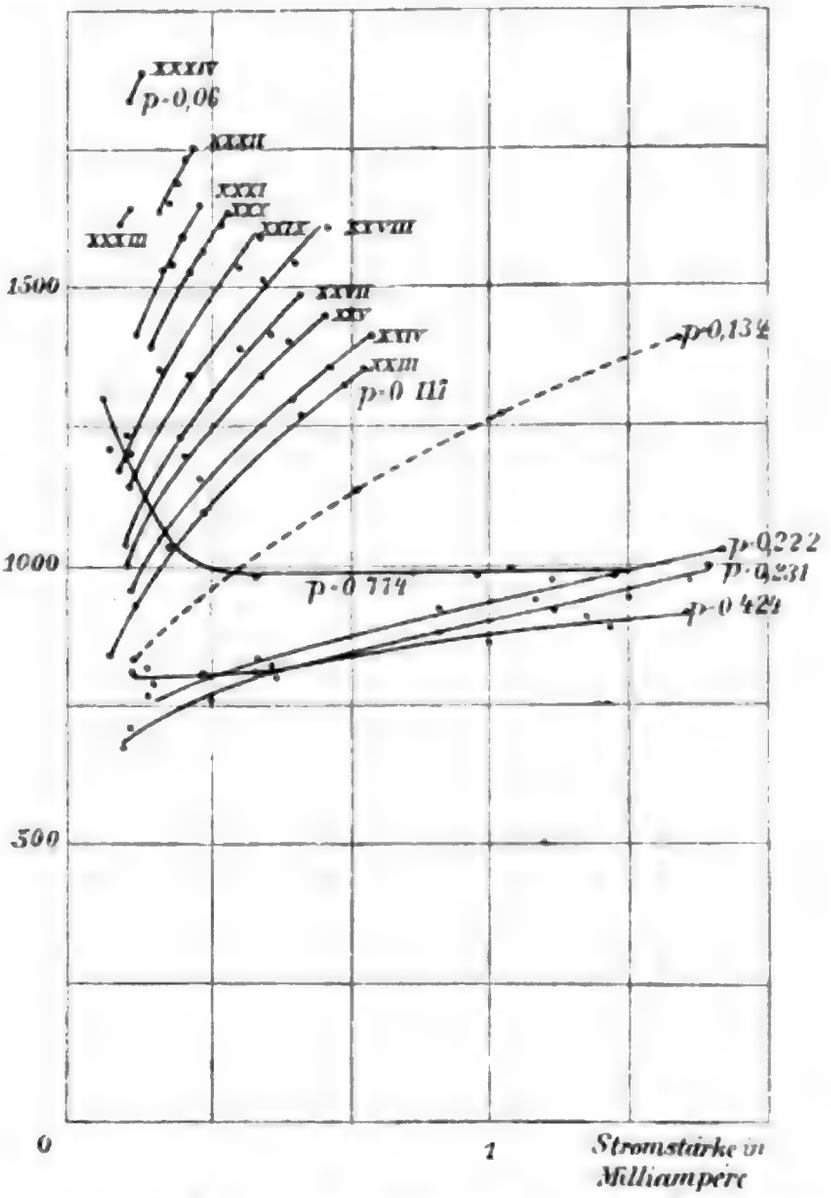
4.

$p = 0{,}222$ mm.

i	0,136	0,336	0,668	0,832	0,868	1,163
V	771	834	924	944	974	1032

Digitized by Google

Die in den Tabb. 1, 2, 3 und 4 dargestellten Reihen von Wertpaaren i und V sind in Fig. 1 graphisch dargestellt. Bei größerer Verdünnung war für jeden Druck nur ein Beobachtungssatz vorhanden wegen der durch den Strom veranlaßten Druckabnahme. Für diese Beobachtungen sind



Charakteristische Kurven der Strömung bei den Beobachtungen der zweiten Reihe.

Fig. 1.

daher keine tabellarischen Zusammenstellungen, sondern nur die graphischen Darstellungen durch die Charakteristiken gegeben.

Der gestrichelten Kurve, welche in die Lücke zwischen die Kurven $p = 0{,}222$ und $p = 0{,}117$ gezeichnet ist, liegt ein

Digitized by Google

Beobachtungssatz der ersten Reihe zugrunde. Die aus dieser Reihe folgenden charakteristischen Kurven stimmen im allgemeinen mit denen der zweiten Reihe wohl überein. Nur sind die gleichen Drucken entsprechenden Kurven der ersten Reihe gegen die der zweiten ein wenig nach unten verschoben.

III. Der Scheitel der positiven Lichtsäule.

Bei der Entladung in einer Geisslerschen Röhre grenzt sich der Scheitel der positiven Lichtsäule in der Regel ziemlich scharf ab; er gestattet daher eine gute Einstellung des Diopters, und sein Abstand von der Kathode kann mit ziemlich großer Genauigkeit bestimmt werden. Die aus den Beobachtungen sich ergebenden Resultate sollen im folgenden zusammengestellt werden. Dabei berücksichtigen wir zunächst wiederum nur die Beobachtungen der zweiten Reihe. Der Abstand des Scheitels von der Kathode ist mit KS bezeichnet; als Längeneinheit dient das Zentimeter.

1. Der Scheitelabstand als Funktion der Stromstärke.

Beobachtungssatz:	I		II		III	
Druck, mm Hg:	0,779		0,772		0,771	
	i	KS	i	KS	i	KS
	0,057	2,96	0,052	2,79	0,211	4,32
	0,074	3,15	0,108	3,08	0,336	4,63
	0,115	3,28	0,179	4,09	0,730	4,87
	0,183	4,12	0,285	4,61	0,975	4,98
	0,290	4,57	0,609	4,89		
	0,619	4,79	0,795	4,97		

Im Mittel ergibt sich die Tabelle:

1.

$p = 0{,}774$ mm.

i	0,054	0,074	0,111	0,181	0,211	0,287	0,336	0,614	0,730	0,795	0,975
KS	2,87	3,15	3,18	4,10	4,32	4,59	4,63	4,84	4,87	4,97	4,98

Beobachtungssatz:	IV		V		VI	
Druck, mm Hg:	0,423		0,423		0,422	
	i	KS	i	KS	i	KS
	0,106	4,67	0,138	5,06	0,700	6,87
	0,150	5,07	0,237	5,58	0,926	7,23
	0,251	5,51	0,362	5,96	1,071	7,39
			0,757	6,66		
			0,973	6,98		

Digitized by Google

Beobachtungssatz:	VII		VIII		IX	
Druck, mm Hg:	0,426		0,427		0,425	
	i	KS	i	KS	i	KS
	0,138	5,37	0,353	6,26	0,131	5,42
	0,235	5,80	0,745	7,12	0,336	6,23
	0,357	6,20	0,956	7,45	0,998	7,45
	0,747	7,07	1,139	7,68		
	0,954	7,44				

Im Mittel ergibt sich:

2.

$p = 0{,}424$ mm.

i	0,106	0,136	0,150	0,241	0,336	0,357	0,700	0,749	0,926	0,970	1,105
KS	4,67	5,28	5,07	5,63	6,23	6,14	6,87	6,95	7,23	7,33	7,53

Beobachtungssatz:	XI		XII		XIII	
Druck, mm Hg:	0,230		0,231		0,230	
	i	KS	i	KS	i	KS
	0,095	6,05	0,093	5,92	0,244	8,46
	0,114	7,07	0,112	7,01	0,362	9,29
			0,157	7,57	0,704	10,91
			0,257	8,50	0,890	11,46
			0,379	9,36		

Beobachtungssatz:	XIV		XV	
Druck, mm Hg:	0,231		0,231	
	i	KS	i	KS
	0,709	11,03	0,087	5,52
	1,000	12,06	0,146	7,56
			0,682	11,06
			0,855	11,72
			1,145	12,62

Im Mittel ergibt sich:

3.

$p = 0{,}231$ mm.

i	0,092	0,113	0,151	0,250	0,371	0,698	0,872	1,000	1,145
KS	5,83	7,04	7,56	8,48	9,32	11,00	11,59	12,06	12,62

Beobachtungssatz:	XX		XXI		XXII	
Druck, mm Hg:	0,224		0,222		0,219	
	i	KS	i	KS	i	KS
	0,134	7,83	0,137	7,72	0,136	7,82
	0,335	9,61	0,333	9,54	0,339	9,68
	0,661	11,24	0,659	11,21	0,685	11,48
	0,834	11,87	0,831	11,96	0,868	12,35
	1,107	12,67	1,222	12,88	1,161	13,24

Digitized by Google

Im Mittel ergibt sich:

4.

$p = 0{,}222$ mm.

i	0,136	0,336	0,668	0,832	0,868	1,163
KS	7,79	9,61	11,31	11,91	12,35	12,93

Die Tabb. 1, 2, 3 und 4 sind durch die Kurven der Fig. 2 graphisch dargestellt. Für höhere Verdünnungen geben wir

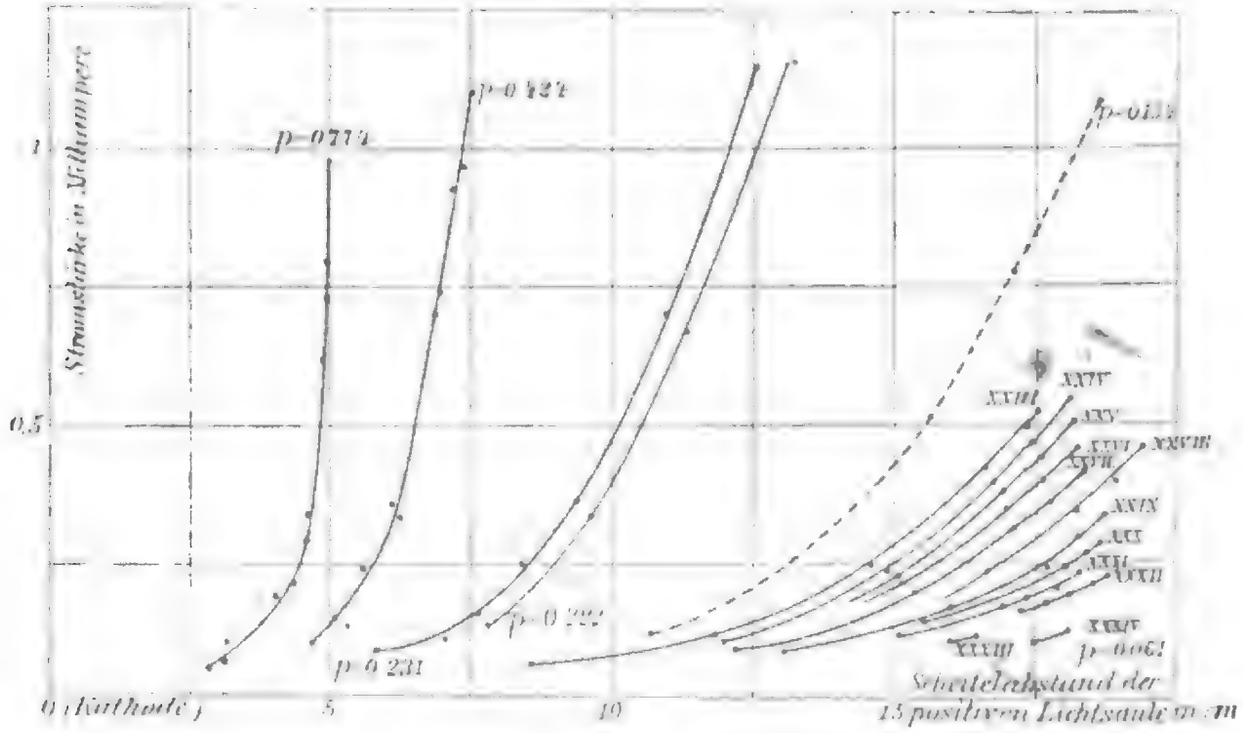


Fig. 2.

wie bei den Charakteristiken nur die graphischen Darstellungen. Die gestrichelte Kurve bezieht sich auf die schon im vorhergehenden benutzte Beobachtung der ersten Reihe.

2. Der Scheitelabstand als Funktion der Elektrodenspannung.

Aus den Beobachtungen ergeben sich die folgenden Tabellen:

$p = 0{,}774$ mm.

V	1297	1227	1177	1040	1013	989
KS	2,87	3,11	3,28	4,09	4,35	4,82

$p = 0{,}424$ mm.

V	810	803	819	802	818	824	881	901	902
KS	4,67	5,06	5,39	5,54	5,88	6,23	7,09	7,45	7,68

Digitized by Google

$p = 0{,}231$ mm.

V	677	681	710	725	759	809	890	925	950	1000
KS	5,52	5,98	7,04	7,56	8,48	9,32	11,00	11,59	12,06	12,62

$p = 0{,}117$ mm.

V	847	933	1102	1275	1332	1357
KS	8,58	11,80	14,66	16,66	17,31	17,52

Der Inhalt dieser Tabellen, sowie einiger weiterer Beobachtungssätze ist in Fig. 3 graphisch dargestellt. Die Kurven,

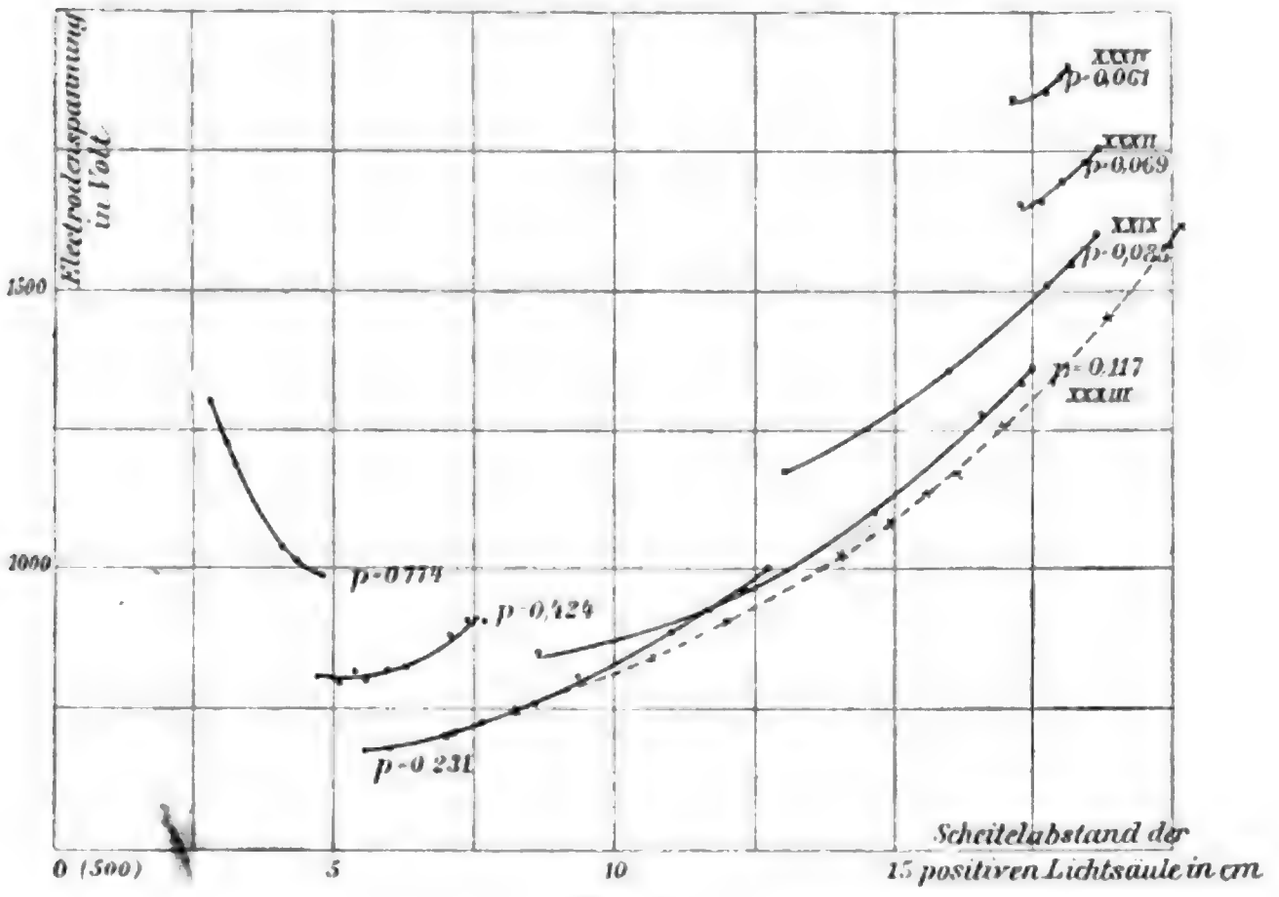


Fig. 3.

welche den Drucken $p = 0{,}231$ mm und $p = 0{,}117$ mm entsprechen, durchschneiden sich. Alle zwischenliegenden Kurven müssen sich in gleicher Weise zueinander verhalten. Daraus folgt, daß all diese Kurven eine gemeinsame Umhüllungslinie besitzen, der sie sich auf ziemlich weite Strecken hin ziemlich nahe anschließen. Dies hat eine Folge, die bei den Beobachtungen der ersten Reihe in sehr eigentümlicher Weise hervortrat. Die Drucke dieser Reihe lagen zwischen den Grenzen 0,24 mm und 0,09 mm. Die Kurven, durch welche KS als

Digitized by Google

Funktion von V dargestellt wird, haben also eine gemeinsame Umhüllende. Die Beobachtungen waren so verteilt, daß die durch zusammengehörende Werte von V und KS bestimmten Punkte der Kurve alle nahe an dieser Umhüllenden lagen. Alle Beobachtungen konnten also ganz unabhängig vom Drucke durch eine einzige Kurve dargestellt werden. Die Beobachtungen der ersten Reihe für sich allein legten den Schluß nahe, daß der Scheitelabstand nur eine Funktion der Elektrodenspannung und unabhängig vom Drucke sei. Die Beobachtungen der zweiten Reihe zeigen, wie dieser Schein zustande kommt.

Die Gleichung der Umhüllenden wurde aus der ersten Beobachtungsreihe berechnet; bezeichnet man mit s den Abstand KS zwischem dem Scheitel der positiven Lichtsäule und der Kathode, so ergab sich für die Elektrodenspannung die Gleichung:

$$V = 263 + 96{,}5\,s - 6{,}635\,s^2 + 0{,}258\,s^3.$$

Die dieser Gleichung entsprechenden Wertpaare sind in Fig. 3 durch die gestrichelte Kurve mit den durch × bezeichneten Punkten dargestellt. Mit der Umhüllungskurve, die sich aus den Beobachtungen der zweiten Reihe ergibt, fällt jene Kurve nur im Anfange zusammen. Das hängt ohne Zweifel mit den erwähnten Störungen der ersten Reihe zusammen.

IV. Die innere Grenze des negativen Glimmlichtes.

Bei konstantem Drucke und wachsendem Strome rückt die innere Grenze des negativen Glimmlichtes gegen die Kathode hin, nähert sich aber dabei einer bestimmten Grenzlage: dies wird durch die folgenden Tabellen anschaulich gemacht; G bezeichnet dabei die Grenze des Glimmlichtes.

$p = 0{,}774$ mm.

i	0,191	0,304	0,614	0,762	0,975
KG	0,40	0,34	0,30	0,29	0,30

$p = 0{,}424$ mm.

i	0,106	0,136	0,150	0,241	0,352	0,737	0,965	1,105
KG	0,68	0,64	0,61	0,57	0,51	0,44	0,42	0,43

$p = 0{,}231$ mm.

i	0,092	0,111	0,151	0,250	0,371	0,698	0,872	1,072
KG	0,89	0,86	0,82	0,73	0,70	0,67	0,64	0,64

Digitized by Google

$p = 0{,}222$ mm.

i	0,136	0,336	0,668	0,844	1,163
KG	0,96	0,81	0,73	0,71	0,70

$p = 0{,}117$ mm.

i	0,072	0,117	0,247	0,416	0,489	0,530
KG	1,60	1,56	1,42	1,35	1,33	1,31

Von einer ausführlichen Mitteilung der bei geringeren Drucken angestellten Beobachtungen möge abgesehen werden; wir geben im folgenden nur eine Zusammenstellung der Grenzwerte der Distanz $KG = g$ mit den entsprechenden Werten des Druckes.

Nummer der Beobachtungen	p	g	pg	g berechnet
I—III	0,774	0,30	0,231	0,19
IV—IX	0,424	0,43	0,182	0,36
XI—XV	0,231	0,64	0,148	0,67
XX—XXII	0,222	0,70	0,155	0,69
XXIII	0,117	1,32	0,154	1,31
XXIV	0,113	1,39	0,157	1,36
XXV	0,107	1,47	0,157	1,44
XXVI	0,100	1,51	0,151	1,54
XXVII	0,096	1,60	0,154	1,60
XXVIII	0,091	1,71	0,156	1,69
XXIX	0,085	1,82	0,155	1,81
XXX	0,079	1,96	0,155	1,95
XXXI	0,074	2,04	0,151	2,08
XXXII	0,069	2,23	0,154	2,23
XXXIII	0,064	2,41	0,154	2,40
XXXIV	0,061	2,53	0,154	2,52

In der dritten Kolumne sind die Werte von $p \times g$ zusammengestellt. Wenn man von den drei ersten Werten absieht, so sind diese Werte als konstant zu betrachten. Schließt man nur die beiden ersten Werte aus, so ergibt sich im Mittel:

$$p \times g = 0{,}1539.$$

Das Produkt aus dem Abstande g und aus dem Drucke, oder allgemeiner ausgedrückt aus g und der Gasdichte ist *konstant; g besitzt danach den Charakter einer Weglänge.*

Mit Hilfe der vorhergehenden Gleichung sind die berechneten Werte von g erhalten. Daß die Werte von pg für die

Digitized by Google

beiden ersten Drucke zu hoch sind, dürfte durch die Temperaturerhöhung an der Kathode zu erklären sein.

Aus der ersten Beobachtungsreihe ergibt sich die folgende Zusammenstellung zusammengehörender Werte des Druckes und des Abstandes $g = KG$.

p	g	pg	g berechnet
0,240	0,63	0,151	0,64
0,198	0,79	0,156	0,78
0,165	0,93	0,154	0,93
0,146	1,04	0,152	1,05
0,134	1,18	0,158	1,15
0,122	1,22	0,149	1,26
0,120	1,30	0,156	1,28
0,114	1,32	0,150	1,35
0,112	1,39	0,156	1,37
0,108	1,42	0,153	1,42
0,104	1,47	0,153	1,48
0,100	1,57	0,157	1,54
0,087	1,78	0,155	1,77

Im Mittel ist in guter Übereinstimmung mit der vorhergehenden Beobachtungsreihe:

$$p \times g = 0{,}1538.$$

Die mit dieser Gleichung berechneten Werte von g sind in der letzten Kolumne aufgeführt.

Eine graphische Darstellung gibt Fig. 2.

Die Ergebnisse dieses Abschnittes scheinen in Widerspruch zu stehen mit den von Ebert[1]) gefundenen Resultaten. Nach ihm kann die Dicke des Kathodendunkelraumes in Stickstoff durch die Formel

$$d p^{0{,}796} = 0{,}211$$

dargestellt werden. Mit Bezug darauf möge folgendes bemerkt werden. Die Beobachtungen von Ebert beziehen sich auf den dunkeln Kathodenraum, d bezeichnet den Abstand der leuchtenden Kathodenschicht von der inneren Grenze des Glimmlichtes. Dagegen bedeutet g den Abstand dieser Grenze von der Kathode. Ferner beziehen sich meine Beobachtungen auf

1) H. Ebert, Ann. d. Phys. 10. p. 91. 1903.

Digitized by Google

geringere Drucke als die von Ebert; bei ihm ist die Kathode unbeeinflußt, bei mir ist die Ausbreitung der Erscheinungen durch die Röhrenwand begrenzt. Endlich benützt Ebert Wechselstrom, während bei meinen Beobachtungen Gleichstrom verwandt wurde. An sich sind die Messungen von Ebert genauer als die meinigen. Er bediente sich einer vollkommeneren Meßvorrichtung, und bei den von ihm benutzten Drucken sind die Grenzen der Lichterscheinungen schärfer und viel besser einzustellen. Bei meinen Beobachtungen war die äußere Grenze der leuchtenden Kathodenschicht immer mehr oder weniger verwaschen. Eine genaue Messung der von Ebert beobachteten Dicke des dunkeln Zwischenraumes war unmöglich, da dieser Raum nach der Kathode nicht scharf begrenzt war. Dagegen bot die innere Grenze des negativen Glimmlichtes ein recht gutes Objekt für die Einstellung. Bei niedrigen Drucken fand übrigens auch Ebert die Verwendung eines einfachen Diopters vorteilhafter als die eines Fernrohres.

V. Die Dicke der leuchtenden Kathodenschicht.

Wie schon im vorhergehenden erwähnt wurde, war die äußere Grenze der leuchtenden Kathodenschichte verwaschen; die Einstellungen dürften von der Empfindlichkeit des beobachtenden Auges ziemlich stark abhängen, und die im folgenden zusammengestellten Zahlen sind daher nicht ebenso zuverlässig, wie die der früheren Abschnitte. Die Grenze der leuchtenden Kathodenschichte bezeichnen wir mit L; aus den Beobachtungen der zweiten Reihe ergeben sich die folgenden Tabellen:

$p = 0{,}779$ mm.

i	0,211	0,336	0,730	0,975
KL	0,22	0,21	0,17	0,17

$p = 0{,}424$ mm.

i	0,106	0,139	0,240	0,352	0,750	0,952	1,069
KL	0,38	0,35	0,33	0,29	0,26	0,28	0,26

$p = 0{,}231$ mm.

i	0,092	0,113	0,151	0,250	0,371	0,698	0,872	1,072
KL	0,52	0,47	0,48	0,43	0,41	0,43	0,43	0,43

$p = 0{,}117$ mm.

i	0,072	0,117	0,247	0,416	0,489	0,530
KL	0,99	0,92	0,80	0,80	0,81	0,79

Digitized by Google

Man sieht aus diesen Reihen, daß auch die Dicke der leuchtenden Kathodenschicht mit wachsender Stromstärke einem bestimmten Grenzwert zustrebt. Mit Hinzunahme einiger weiterer bei noch größerer Verdünnung angestellter Beobachtungen ergibt sich die folgende Zusammenstellung. Dabei bezeichnet δ den Grenzwert, den die Dicke der leuchtenden Kathodenschicht bei wachsender Stromstärke erreicht:

Nummer der Beobachtungen	p	δ	δ berechnet
III	0,771	0,17	0,16
IV—IX	0,424	0,27	0,27
XI—XV	0,231	0,43	0,46
XXIII	0 117	0,80	0,86
XXIX	0,085	1,15	1,15
XXX	0,079	1,23	1,23
XXXII	0,069	1,34	1,39
XXXIII	0,064	1,36	1,49
XXXIV	0,061	1,42	1,54

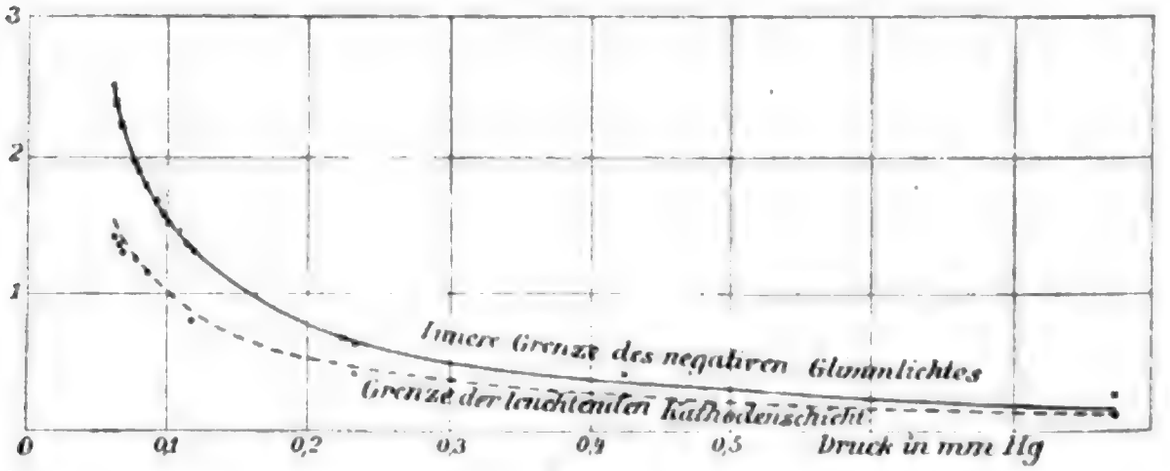


Fig. 4.

Die Beobachtungen lassen sich näherungsweise wiedergeben durch die Formel:

$$\delta\, p^{0,902} = 0,124\,.$$

Die mit dieser berechneten Werte von δ sind in der vierten Kolumne angegeben. Eine graphische Darstellung gibt Fig. 4.

VI. Die Schichtenlänge der positiven Lichtsäule.

Schon im zweiten Abschnitte haben wir hervorgehoben, daß zwischen der Länge der ersten Schicht und der Länge

Digitized by Google

der folgenden ein sehr merklicher Unterschied besteht. Wir werden daher die Länge der ersten Schicht, l_1, einerseits, den Mittelwert der übrigen Schichtenlängen, l_m, andererseits untersuchen.

1. Länge der ersten Schicht.

$p = 0{,}771$ mm (Beobachtungssätze II, III).

i	0,609	0,762	0,975
l_1	0,98	0,96	1,00

$p = 0{,}424$ mm (Beobachtungssätze IV—IX).

i	0,241	0,352	0,737	0,952	1,069
l_1	1,06	1,18	1,28	1,33	1,37

$p = 0{,}231$ mm (Beobachtungssätze XI—XV).

i	0,092	0,113	0,151	0,250	0,371	0,698	0,872	1,072
l_1	2,39	1,70	1,57	1,56	1,70	1,71	1,75	1,80

$p = 0{,}222$ mm (Beobachtungssätze XX—XXII).

i	0,136	0,336	0,668	0,844	1,163
l_1	1,72	1,78	1,87	1,87	1,93

$p = 0{,}117$ mm (Beobachtungssatz XXIII).

i	0,117	0,247	0,416	0,489	0,530
l_1	2,93	2,27	2,22	2,23	2,25

$p = 0{,}107$ mm (Beobachtungssätze XXIV—XXVI).

i	0,110	0,221	0,377	0,456	0,532
l_1	3,07	2,28	2,33	2,31	2,32

$p = 0{,}093$ mm (Beobachtungssätze XXVII—XXVIII).

i	0,205	0,329	0,381	0,440
l_1	2,47	2,48	2,46	2,47

Bei diesem letzten Drucke und ebenso bei einigen noch geringeren ist eine Änderung von l_1 mit der Stromstärke nicht mehr mit Sicherheit festzustellen. Es ergaben sich noch die folgenden Wertepaare:

p =	0,079	0,074	0,069
l_1 =	2,57	2,77	2,90

Die Beobachtungen sind in Fig. 5 graphisch dargestellt. Mit wachsender Stromstärke scheint die Länge der ersten Schicht einem konstanten Grenzwert sich zu nähern. Die Abhängigkeit dieser konstanten Längen von dem Drucke wird durch die folgende Tabelle bestimmt

p	0,771	0,424	0,231	0,222	0,117	0,107	0,093	0,079	0,074	0,069
					Grenzwert von					
l_1	0,99	1,33	1,77	1,92	2,25	2,33	2,48	2,57	2,77	2,90

Digitized by Google

Die Zahlen dieser Tabelle sind in Fig. 6 graphisch dargestellt.

Auffallend sind die großen Schichtenlängen, welche bei kleinen Stromstärken auftreten; die Schichten, welche zu den absteigenden Ästen der Kurven von Fig. 5 gehören, haben ein anderes Aussehen, als die zu den wieder aufsteigenden Ästen

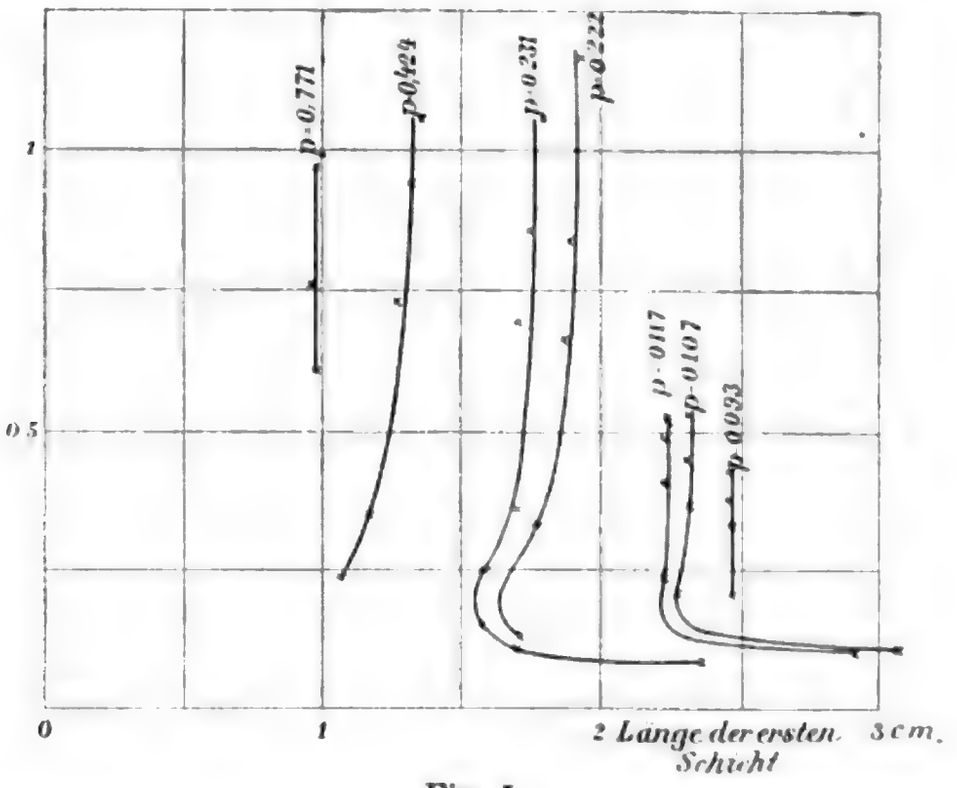


Fig. 5.

gehörenden. Es ist also nicht unmöglich, daß die absteigenden und die aufsteigenden Äste der Kurven zwei verschiedenen Formen der Entladung angehören, und in Wirklichkeit nicht stetig ineinander übergehen.

2. Mittelwerte l_m der auf die erste folgenden Schichten.

Der Mitteilung der Zahlen für die Mittelwerte l_m möge die Bemerkung vorangeschickt werden, daß dieselben nicht gleichwertig sind, da je nach den Verhältnissen sehr verschiedene Anzahlen von Schichten auftreten.

$p = 0{,}425$ mm (Beobachtungen V—IX).

i	0,355	0,737	0,952	1,105
l_m	1,11	1,11	1,154	1,175

Digitized by Google

p = 0,231 mm (Beobachtungen XII—XV).

i	0,250	0,371	0,698	0,872	1,072
l_m	1,48	1,27	1,39	1,420	1,420

p = 0,222 mm (Beobachtungen XX—XXII).

i	0,336	0,668	0,844	1,163
l_m	1,49	1,43	1,497	1,538

p = 0,117 mm (Beobachtung XXIII).

i	0,247	0,416	0,489	0,530
l_m	1,96	1,67	1,74	1,74

p = 0,107 mm (Beobachtungen XXIV—XXVI).

i	0,222	0,339	0,390	0,456	0,532
l_m	1.94	1,84	1,80	1,76	1,75

p = 0,093 mm (Beobachtungen XXVII—XXVIII).

i	0,205	0,312	0,361
l_m	2,27	1,80	1,76

Die letzten Beobachtungen sind wahrscheinlich durch die Anode beeinflußt. Die Röhre war für diese Messungen etwas

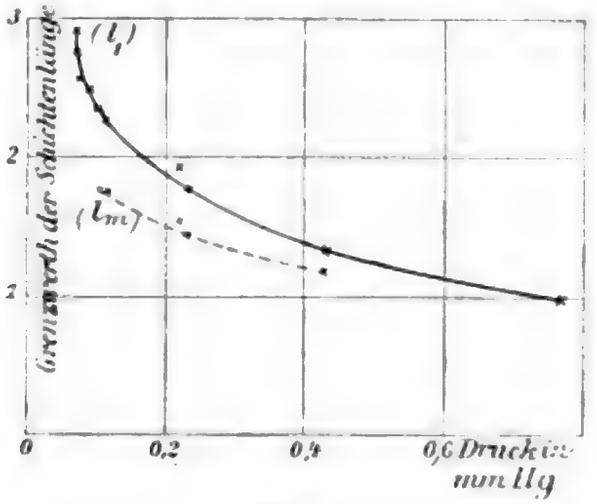


Fig. 6.

zu kurz; bei den größten Verdünnungen waren überhaupt nur noch zwei Schichten vorhanden, die zweite rückte gegen die Anode hin und es ist wohl möglich, daß sie dadurch verkürzt wurde. Die Grenzwerte von l_m sind in Fig. 6 durch die gestrichelte Linie graphisch dargestellt.

VII. Der Durchmesser der positiven Lichtsäule.

Die positive Lichtsäule füllte bei den im vorhergehenden beschriebenen Beobachtungen den Querschnitt der Röhre nicht

Digitized by Google

völlig aus. Ihre Basis wurde gebildet durch die Anode; von dieser an verjüngte sich die Säule, und dehnte sich dann gegen ihr Ende hin wieder aus. Man hat also zwischen einem kleinsten, in der Nähe der Anode liegenden, und einem größeren, am Ende liegenden Querschnitt zu unterscheiden. Die Umrisse der Lichtsäule waren ziemlich verwaschen, die Einstellungen wenig genau. Die im folgenden mitgeteilten Messungen, welche den Zusammenhang zwischen Säulendurchmesser, Stromstärke und Druck aufklären sollten, können daher nur zu einer ersten Orientierung dienen. d_1 bezeichnet den größten, d_2 den kleinsten Durchmesser der positiven Lichtsäule in Zentimetern, j_1 und j_2 die entsprechenden Stromdichten, berechnet unter der Annahme, daß die Strombahn durch die leuchtende Säule gegeben sei.

$p = 0{,}777$ (Beobachtung vom 12. Februar 1904, nach dem II. Satze).

i	d_1	d_2	j_1	j_2
0,179	1,33	1,11	0,128	0,185
0,285	1,39	1,23	0,188	0,214
0,609	1,53	1,41	0,331	0,380
0,795	1,60	1,40	0,396	0,516

$p = 0{,}774$ (Beobachtung vom 17. Februar 1904, nach dem III. Satze).

i	d_1	d_2	j_1	j_2
0,211	1,40	1,28	0,137	0,164
0,336	1,51	1,34	0,187	0,243
0,743	1,57	1,53	0,384	0,404
0,975	1,69	1,60	0,436	0,484

$p = 0{,}420$ (Beobachtung vom 19. Februar 1904, nach dem V. Satze).

i	d_1	d_2	j_1	j_2
0,138	1,46	1,28	0,082	0,107
0,237	1,63	1,29	0,113	0,180
0,362	1,55	1,37	0,192	0,245
0,757	1,79	1,45	0,301	0,456
0,973	1,85	1,50	0,362	0,552

$p = 0{,}420$ (Beobachtung vom 25. Februar 1904, IX. Satz).

i	d_1	d_2	j_1	j_2
0,090	1,15	1,12	0,087	0,089
0,129	1,34	1,25	0,091	0,105
0,214	1,38	1,27	0,143	0,169
0,325	1,49	1,30	0,186	0,245
0,649	1,50	1,40	0,367	0,420
0,809	1,61	1,45	0,397	0,492
0,932	1,62	1,46	0,452	0,556

Digitized by Google

$p = 0{,}228$ (Beobachtung vom 7. März 1904, XVI. Satz).

i	d_1	d_2	j_1	j_2
0,139	1,39	1,16	0,092	0,131
0,635	1,60	1,37	0,316	0,432
0,790	1,60	1,38	0,395	0,528
1,044	1,70	1,41	0,460	0,668
1,242	1,74	1,50	0,424	0,704
1,544	1,78	1,59	0,620	0,780

$p = 0{,}222$ (Beobachtung vom 11. März 1904, nach dem XX. Satz).

i	d_1	d_2	j_1	j_2
0,138	1,30	1,20	0,106	0,122
0,335	1,48	1,25	0,195	0,273
0,661	1,66	1,88	0,305	0,446
0,834	1,68	1,51	0,376	0,466
1,107	1,80	1,42	0,436	0,700

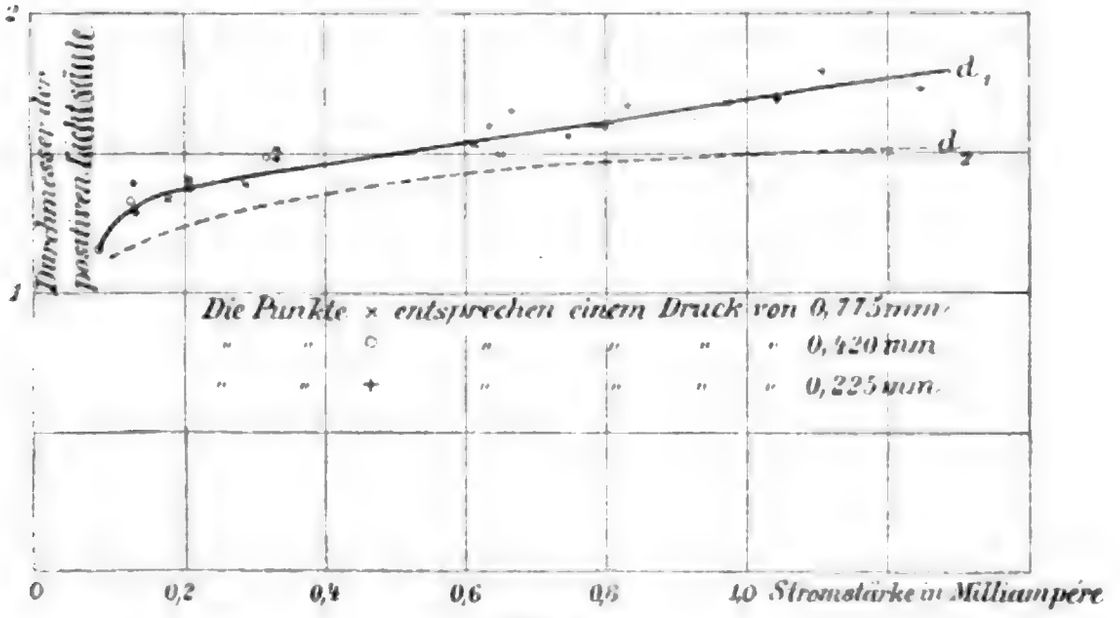


Fig. 7.

Die Werte der ersten bei dem Drucke von 0,420 mm angestellten Beobachtungsreihe weichen von denen der zweiten sehr stark ab. Die übrigen Beobachtungen sind in Fig. 7 graphisch dargestellt. Innerhalb des Gebietes der Beobachtungen scheint der Durchmesser der positiven Lichtsäule von dem Drucke im wesentlichen unabhängig zu sein.

(Eingegangen 24. Dezember 1904.)

Digitized by Google

5. *Größe und Ursache der Doppelbrechung in Kundtschen Spiegeln und Erzeugung von Doppelbrechung in Metallspiegeln durch Zug;*[1]) *von Felix Kaempf.*

(Auszug aus der Leipziger Dissertation.)

Kundt[2]) fand, daß Metallspiegel, die durch Zerstäubung einer Drahtelektrode als Kathode im Vakuum hergestellt waren, die Eigenschaft der Doppelbrechung besitzen. Die Erscheinung wurde weiter verfolgt von Dessau[3]), der nachwies, daß auch die durch Kathodenzerstäubung erzeugten Oxydspiegel Doppelbrechung zeigen. Eine genauere optische Untersuchung ergab das Resultat, daß bei Metallspiegeln der radial schwingende Strahl (elektrische Amplitude) gegen den tangential schwingenden verzögert ist, dagegen bei den Oxydspiegeln der erstere gegen den letzteren beschleunigt. Eine Messung der Doppelbrechung mit dem Babinetschen Kompensator erwies sich wegen ihrer Kleinheit als unmöglich. Eine befriedigende Erklärung über die Ursachen der Entstehung der Doppelbrechung ist bisher nicht gegeben worden.

Ich habe mir daher die Aufgabe gestellt, zunächst die von Dessau vergeblich angestrebte Messung des Betrages der Doppelbrechung durchzuführen, sowie durch weitere Versuche eine Erklärung über die Ursachen ihrer Entstehung zu finden. Diese letzteren führten mich zu dem auch für sich betrachtet wichtigen Ergebnis, daß die Metalle (Silber, Platin) durch Zug doppelbrechend werden. Durch Vergleich dieser Tatsache mit den Resultaten, welche die Messung der Doppelbrechung an

1) Eine kurze Angabe der Ergebnisse dieser Arbeit unter Besprechung der von F. Braun (Sitzungsber. d. k. preuß. Akad. d. Wissensch., 21. Jan. 1904) über die Natur der Kundtschen Spiegel geäußerten Ansichten ist in den Berichten d. mathem.-phys. Kl. d. k. Gesellsch. d. Wissensch. zu Leipzig **56.** p. 123. 1904 enthalten.

2) A. Kundt, Wied. Ann. **27.** p. 59. 1886.

3) B. Dessau, Wied. Ann. **29.** p. 353. 1886.

Digitized by Google

Kundtschen Spiegeln lieferte, ergab sich, daß die Erklärung der letzteren am wahrscheinlichsten in dem Auftreten elastischer Spannungen zu suchen ist. Man kann sich diese hervorgerufen denken durch das Bombardement der von der Kathode fortgeschleuderten Molekülaggregate, die sich bei ihrem Auftreffen auf die Platte deformieren und zugleich festgehalten werden, so daß in ihnen eine elastische Spannung zurückbleibt.

Der zur Herstellung des Versuchsmateriales dienende Apparat und die Herstellung der Spiegel.

Die Herstellung des Versuchsmateriales wurde in ähnlicher Weise wie von Kundt und Mooser durch Kathodenzerstäubung in einem evakuierten Gefäße, aus dem vorher durch Einleiten von Wasserstoff die Luft verdrängt war, ausgeführt.

Um hierbei metallisch reine Spiegel zu erhalten, sind außer der sorgfältigen Dichtung dieses Gefäßes und dem eventuell mehrmaligen Einleiten von Wasserstoff, sowie dessen gutem Trocknen noch zwei Punkte besonders zu beachten. Der eine besteht in der äußerst sorgfältigen Reinigung der Glasplatten auf die die Metallschichten niedergeschlagen werden sollen; es zeigte sich auch, daß das Metall unter sonst gleichen Umständen um so fester haftete, je reiner die Glasfläche war. Aus diesem Grunde mußte die letzte Reinigung auch unmittelbar vor dem Einlegen der Platten in den Rezipienten erfolgen.

Aus später zu erwähnenden Gründen wurde die Zerstäubung bei verschiedenen Verdünnungen vorgenommen und schließlich sehr hohes Vakuum angestrebt. Mit der Verdünnung nimmt nun aber auch die Schwierigkeit der Herstellung reiner Metallspiegel bei Zerstäubung einer Drahtelektrode zu, weil durch die dadurch bedingte Erhöhuug der Stromstärke sehr häufig das Einschmelzglas, welches den Draht teilweise bedeckte, in Mitleidenschaft gezogen wird und teilweise verdampft, eine Erscheinung, die regelmäßig einen unsauberen Spiegel zur Folge hat. Dies ist der zweite erwähnte Punkt. Jenaer Glas, das daraufhin zum Einschmelzen benutzt wurde, zeigte die Erscheinung in geringerem Grad; mit gutem Erfolg wurde auch Porzellan zum Schutze des Drahtteiles, der nicht zerstäuben sollte, angewendet. Noch besser

Digitized by Google

ließ sich bei Platten und anderen Elektroden die Erscheinung durch Schirmen mittels geeignet geformter Anoden im dunklen Kathodenraum nach Patent Boas[1]) vermeiden. Es sei noch darauf hingewiesen, daß in den meisten Fällen der erste Spiegel mißlang, wenn der Apparat längere Zeit nicht in Gebrauch gewesen war, indem wahrscheinlich die Elektroden dann Luft absorbiert hatten, die erst durch die Entladungen herausgetrieben wurde und das Metall nun oxydierte. Versuche wurden angestellt mit Platin- und Silberspiegeln.

Gang der Untersuchungen.

Um eine quantitative Messung der Doppelbrechung ausführen zu können, mußte die Dicke der betreffenden Spiegel bekannt sein. Es soll daher zunächst eine Beschreibung dieser Messungen folgen, an welche sich alsdann die Ausführung der Messung der Doppelbrechungen in denselben Spiegeln anzuschließen hat. Durch Kombination der dadurch gewonnenen Resultate läßt sich die absolute Größe der Doppelbrechung, d. h. die Differenz der Brechungsexponenten im Metall berechnen.

Der weitere Verlauf der Untersuchungen wird sich dann mit Versuchen beschäftigen, die den Zweck einer Erklärung der Ursachen der Doppelbrechung verfolgen.

Methode der Dickenmessung.

Da sich die von Mooser[2]) benutzte, ebenso wie die von C. H. Sharp[3]) angewandte Modifikation der Wienerschen Methode der Dickenbestimmung für meine Verhältnisse als ungeeignet erwiesen, wurde die Dicke aus der Intensität des reflektierten bez. durchgelassenen Lichtes berechnet, indem hierbei die von Drude[4]) angegebenen Werte der Brechungsexponenten und Absorptionskoeffizienten für Platin angenommen wurden. Diese können allerdings um einen gewissen Betrag von den Werten für Platin, das durch Kathodenzerstäubung

1) H. Boas, D.R.P. 85435.
2) J. Mooser, Wied. Ann. **42**. p. 639. 1891.
3) C. H. Sharp, Ann. d. Phys. **3**. p. 210. 1900.
4) P. Drude, Lehrbuch der Optik.

Digitized by Google

gewonnen ist, abweichen. Außerdem ist die Verschiedenheit der Brechungsexponenten in verschiedenen Richtungen im Metall, durch welche die Doppelbrechung hervorgebracht wird, nicht berücksichtigt. Die Berechnung wurde so ausgeführt, daß die Intensitäten des reflektierten bez. durchgehenden Lichtes für verschiedene Dicken theoretisch ermittelt und auf Koordinatenpapier aufgetragen wurde. Diese so erhaltenen Punkte wurden alsdann durch eine Kurve verbunden, so daß durch Abgreifen der aus den Beobachtungen gefundenen Werte mittels Zirkels unmittelbar die Dicken sich ergaben.

Ausführung der Absorptions- und Reflexionsmessungen.

Die Absorptions- bez. Reflexionsmessungen wurden mit einem Steinheilschen Gitterspektrometer, das symmetrischen Doppelspalt mit Trommelablesung hat, vorgenommen. Das durch eine Zylinderlinse parallel gemachte Licht einer Fadenglühlampe fiel bei den Absorptionsmessungen unmittelbar, bei den Reflexionsmessungen mittels eines Spiegels auf das mit Kanadabalsam auf der Glasseite des Spiegels aufgekittete Prisma, das schädliche Reflexionen an den sonst parallelen Glaswänden beseitigte. Das Bild der Schicht und eines weggewischten Streifens entwarf eine Linse auf dem Spektrometerspalte. Es wurde so orientiert, daß die Grenzen der beiden Spalthälften mit der Trennungslinie der Abbildungen von Streifen und Metall zusammenfielen. Die Spalte waren vorher durch mehrmaliges Einstellen auf gleiche Helligkeit der Gesichtsfelder bei gleichmäßiger Beleuchtung beider Hälften geprüft. Da Platin nach den Messungen von Rubens im sichtbaren Spektrum annähernd gleiche Werte der Absorptions- bez. Reflexionskonstanten hat, wurde nur annähernd eine bestimmte Wellenlänge eingehalten, wozu man schon durch eine gewisse Breite im Gesichtsfeld des Spektrometers gezwungen ist. Die Beobachtungen fanden im grünen Teile des Spektrums statt, das dem Auge am meisten zusagt. Der Berechnung wurde die Wellenlänge $\lambda = 500\,\mu\mu$ zugrunde gelegt. Bei den Reflexionsmessungen konnte mit der beschriebenen Anordnung nicht genau der rechte Winkel eingehalten werden. Auf die geringe Abweichung wurde bei der Rechnung keine Rücksicht genommen. Die Genauigkeit der Messungen ist in-

Digitized by Google

folge der erwähnten prinzipiellen Fehler, sowie wegen der unvermeidlichen Fehler bei der Einstellung des Doppelspaltes keine große. Die einzelnen Werte sind Mittelwerte aus je fünf Einzeleinstellungen, die im mittleren Bereiche (3—30 $\mu\mu$ Dicke) maximal bis 10 Proz. von dem Mittelwert abweichen, meist aber viel kleiner sind. Mit verschiedenen Spaltbreiten an einigen Stellen wiederholte Messungen ergaben im Maximum eine Differenz von 6 Proz., so daß die durch Einstellung und Ablesung bedingten Fehler etwa 5 Proz. betragen können, während die anderen Fehlerquellen, die sich hauptsächlich aus der wenig genauen Kenntnis von N und $\varkappa$ für die betreffenden Spiegel, sowie aus der durch die graphische Interpolation der theoretischen Dickenkurve resultierenden Ungenauigkeit zusammensetzen, schätzungsweise bis 20 Proz. Fehler bedingen können. Der gesamte Fehler beläuft sich demnach im Maximum auf 25 Proz. Diese Betrachtungen gelten für durchgehendes Licht in dem bereits angegebenen Dickenintervall, für größere und kleinere Werte, sowie für reflektiertes Licht sind die Fehler als größer anzunehmen.

Berechnung der Intensität des reflektierten bez. durchgehenden Lichtes.

Nebenstehende Skizze deutet chematisch die auf p. 311 beschriebene Versuchsanordnung an.

Die Brechungsexponenten des Glases n_1 (=1,52) und des Kanadabalsams n_2 sind nur wenig voneinander verschieden, so daß in der folgenden Rechnung $n_2 = n_1$ gesetzt worden ist. n_m ist der Brechungsexponent des Platins. Ferner wird unter der Amplitude der reelle Teil der komplexen Größe verstanden; die zu den komplexen Größen konjugierten sind durch beigesetzte Striche bezeichnet.

Bedeutet

$$a = e^{-i\,2\pi N(1-i\varkappa)\frac{\delta}{\lambda}}, \qquad a' = e^{+i\,2\pi N(1+i\varkappa)\frac{\delta}{\lambda}},$$

$$n_m = N(1-i\varkappa), \qquad n_m' = N(1+i\varkappa),$$

wo $N = 2{,}06$ und $N\varkappa = 4{,}26$ zu setzen ist,

$$r_0 = r_{n_2 m} = -r_{m n_2} = \frac{n_1 - n_m}{n_1 + n_m}, \qquad r_1 = r_{m_1} = -r_{1 m} = \frac{n_m - 1}{n_m + 1},$$

Digitized by Google

so ergibt sich für die Amplitude des reflektierten Lichtes:

$$R = \frac{r_0 + a^2 r_1}{1 + a^2 r_0 r_1},$$

für die Intensität, wenn R' die zu R konjugiert komplexe Größe bedeutet:

$$R R' = \frac{(r_0 + a^2 r_1)(r_0' + a'^2 r_1')}{(1 + a^2 r_0 r_1)(1 + a'^2 r_0' r_1')},$$

$$R R' = \left[r_0 r_0' + e^{-4\pi N \varkappa \frac{\delta}{\lambda}} \left\{ (r_1 r_0' + r_0 r_1') \cdot \cos 4\pi N \frac{\delta}{\lambda} + (r_0 r_1' - r_1 r_0') \cdot i \sin 4\pi N \frac{\delta}{\lambda} \right\} + e^{-8\pi N \varkappa \frac{\delta}{\lambda}} r_1 r_1' \right]$$

$$: \left[1 + e^{-4\pi N \varkappa \frac{\delta}{\lambda}} \left\{ (r_1 r_0 + r_1' r_0') \cos 4\pi N \frac{\delta}{\lambda} + (r_1' r_0' - r_1 r_0) i \sin 4\pi N \frac{\delta}{\lambda} \right\} + e^{-8\pi N \varkappa \frac{\delta}{\lambda}} r_0 r_0' r_1 r_1' \right].$$

Die numerischen Werte wurden mit komplexen Zahlen ausgerechnet, weil dies Verfahren sich als einfacher herausstellte, als die Formel selbst durch Einsetzen von $N(1 - i\varkappa)$ selbst reell zu machen.

In der folgenden Tabelle sind für verschiedene Dicken δ in der zweiten Kolumne die berechneten Werte von $(R R')$ an-

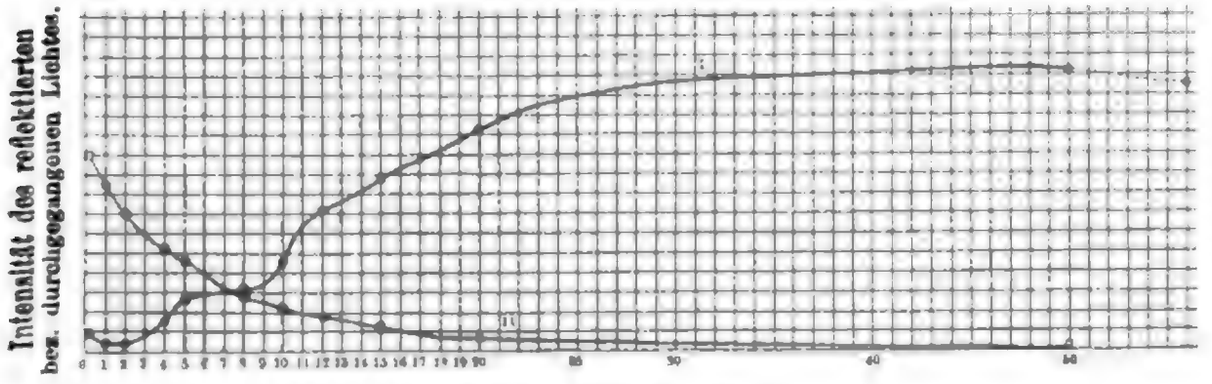


Fig. 1.

gegeben, in der letzten Kolumne diese Werte dividiert durch den Wert der Glasreflexion R_0^2. Diese letzteren Werte sind ferner in der Fig. 1 eingetragen.

Digitized by Google

Tabelle I.

Theoretische Werte der Intensität des von einem auf Glas vom Brechungsexponenten 1,52 niedergeschlagenen Platinspiegels bei der Dicke δ reflektierten Lichtes.

δ ($\mu\mu$)	$R R'$	$\frac{R R'}{R_0^2}$
0	0,0444	1
1	0,01864	0,4204
2	0,01768	0,3988
4	0,0631	1,4233
5	0,10623	2,396
8	0,1364	3,077
10	0,2044	4,61
12	0,3133	7,066
15	0,3875	8,74
20	0,4939	11,14
50	0,6293	14,196
∞	0,5945	13,413

Für die Amplitude des durchgehenden Lichtes ergibt sich bei den gleichen Bezeichnungen

$$D = \frac{a(1 + r_0)(1 + r_1)}{1 + a^2 r_0 r_1},$$

für die Intensität, wenn D' wieder zu D konjugiert komplex ist

$$D D' = \frac{a a'(1 + r_0)(1 + r_0')(1 + r_1)(1 + r_1')}{(1 + a^2 r_0 r_1)(1 + a'^2 r_0' r_1')},$$

und wenn man im Zähler den Wert von $r_0 r_0' r_1 r_1'$ einsetzt

$$D D' = \left[0{,}972\, e^{-4\pi N \varkappa \frac{\delta}{\lambda}}\right] : \left[1 + e^{-4\pi N \varkappa \frac{\delta}{\lambda}} \left\{(r_0 r_1 + r_0' r_1') \cos 4\pi N \frac{\delta}{\lambda} + (r_0' r_1' - r_0 r_1)\, i \sin 4\pi N \frac{\delta}{\lambda}\right\} + e^{-8\pi N \varkappa \frac{\delta}{\lambda}} r_0 r_0' r_1 r_1'\right].$$

In der Tab. II sind die beobachtbaren Werte der Verhältnisse der Intensitäten des durch das Metall gehenden

Digitized by Google

Lichtes zu dem durch Glas gehenden Licht (D_0^2) für die verschiedenen Dicken δ (in $\mu\mu$) für die Wellenlänge $\lambda = 500\ \mu\mu$ angegeben. In der Fig. 1 (vgl. p. 313) sind für den Wert 1 zehn Teilstriche angenommen.

Tabelle II.

Theoretische Werte des von einem auf Glas vom Brechungsexponenten 1,52 niedergeschlagenen Platinspiegels von der Dicke δ durchgelassenen Lichtes.

δ ($\mu\mu$)	$\frac{D\,D'}{D_0^2}$	δ ($\mu\mu$)	$\frac{D\,D'}{D_0^2}$
0	1	10	0,2286
1	0,8406	12	0,1790
2	0,6951	15	0,1262
4	0,5181	20	0,0737
5	0,4531	50	0,0030
8	0,2944		

Resultate der Dickenmessungen.

Von den gemessenen Platinspiegeln sollen zwei, bei denen auch eine vollständige Messung der Doppelbrechung ausgeführt wurde, als typische Fälle angeführt werden. Der mit I bezeichnete Spiegel war durch Zerstäuben einer Drahtelektrode hergestellt, deren Spitze 8 mm von der Platte entfernt war; das Vakuum war so beschaffen, daß kräftiges, grünes Fluoreszenzlicht an den Glaswänden des Rezipienten auftrat. Bei dem im gleichen Vakuum erhaltenen Spiegel II war die Spitze der Drahtkathode etwa 1 mm von der Auffangeplatte entfernt. In beiden Fällen war die Stromstärke so bemessen, daß die Kathode Rotglut zeigte. Bei Spiegel I wurde die Dicke nur durch Absorptions-, bei Spiegel II durch Absorptions- und Reflexionsmessungen bestimmt, indem die Werte $D\,D'/D_0^2$ bez. $R\,R'/R_0^2$ beobachtet und aus den Tabb. I und II die zugehörigen Dicken d bez. d' durch Interpolation gefunden wurden. Die Tabb. III und IV geben die Resultate, die auch in den Kurven der Fig. 2 eingetragen sind. Der gestrichelt gezeichnete Teil der Dicken-

Digitized by Google

kurven deutet Unsicherheit der gegebenen Werte an. In den Tabellen bedeutet r den Abstand in Millimeter vom Zentrum.

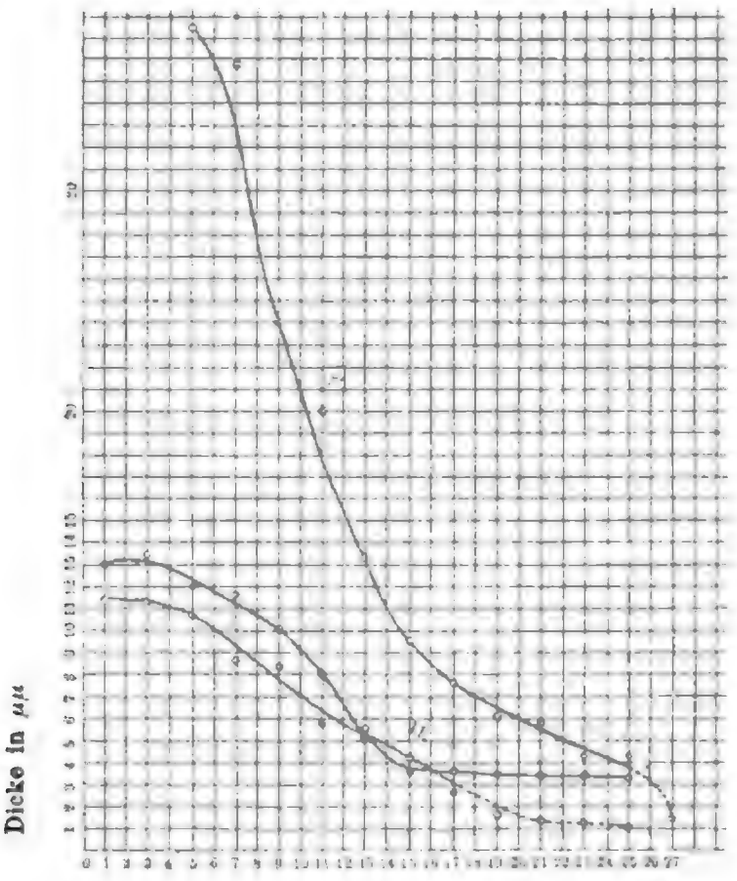


Fig. 2.

Tabelle III.

Gefundene Dicken d des Spiegels I in den Abständen r von der Mitte.

r (mm)	$\frac{D\,D'}{D_0^2}$	d ($\mu\mu$)
5	0,0165	37,4
7	0,018	35,8
9	0,051	24
11	0,079	19
13	0,154	13,2
15	0,239	9,6
17	0,307	7,7
19	0,381	6,3
21	0,403	5,9
23	0,505	4,2
25	0,504	4,15
27	0,774	1,4
29	0,862	0,9

Digitized by Google

Tabelle IV.

Gefundene Dicken $d\,d'$ des Spiegels II in den Abständen r von der Mitte.

r (mm)	$\frac{D\,D'}{D_0^2}$	d ($\mu\mu$)	$\frac{R\,R'}{R_0^2}$	d' ($\mu\mu$)
1	0,191	11,4	7,75	13
3	0,196	11,3	7,95	13,3
5	0,207	10,7	7,03	12
7	0,269	8,8	6,65	11,4
9	0,283	8,2	4,65	10
11	0,403	5,9	3	7
13	0,437	5,4	2,46	5,1
15	0,493	4,4	1,45	3,9
17	0,629	2,7	1,18	3,7
19	0,764	1,6	1,12	3,6
21	0,796	1,4	1,05	3,45
23	0,808	1,25	1,01	3,4
25	0,836	1,05	0,94	3,36

Bei den Resultaten ist zu beachten, daß die Werte in großem Abstand von der Mitte der Spiegel durch Auftreten von Oxydbildung getrübt sind, so daß für diese keine Garantie übernommen werden kann.

Methode und Theorie der Messung der Doppelbrechung.

Da die absolute Größe der zu messenden Doppelbrechung in den Metallschichten wegen ihrer geringen Dicke sehr klein war, erwies sich die Messung derselben mit dem Babinetschen Kompensator, dessen Quarzkeil einen beträchtlichen Winkel besaß, als unmöglich. Es wurde deshalb die durch Polarisator und Metallschicht entstehende Elliptizität des Lichtes durch ein drehbar angeordnetes Glimmerblättchen von geringem Gangunterschied geradlinig gemacht. Die bekannten Schwingungsebenen im Metall wurden dabei so orientiert, daß sie mit dem Polarisator einen Winkel von 45° einschlossen.

Bezeichnet man den Winkel zwischen Analysator und Glimmer (der einen Gangunterschied δ der beiden Strahlen

Digitized by Google

hervorrufe) mit α, so ist, wenn der Gangunterschied im Metall ε beträgt,

$$\sin \varepsilon = \sin \delta \sin 2\alpha .$$

Bezüglich der Durchführung der Rechnung verweise ich auf die Inauguraldissertation.[1])

Ausführung und Resultate der Messungen.

Zunächst wurden die zum Messen dienenden Glimmerblättchen, die nach Angabe der Firma Steeg & Reuter einen Gangunterschied der Strahlen von $\lambda/8$ bez. $\lambda/16$ bedingen sollten, mit Hilfe des Babinetschen Kompensators geeicht, in dem ihre Achsen unter einem Winkel von 45° gegen die Ebenen des Polarisators und Analysators parallel mit dem Quarzkeil gestellt wurden. Als Mittel von je 10 Einzeleinstellungen ergaben sich die relativen Beschleunigungen zu

$$\frac{\lambda}{7{,}5} = 0{,}133\,\lambda \quad \text{und} \quad \frac{\lambda}{11{,}6} = 0{,}086\,\lambda .$$

Zur weiteren Prüfung wurden die beiden Glimmer untereinander mittels des zu den eigentlichen Messungen benutzten Apparates verglichen, wobei die Achsen des $\lambda/11{,}6$ Glimmers unter 45° zum Polarisator gestellt wurden, während der andere gedreht werden konnte. Als Mittelwert bei rechts- und linksseitiger Stellung des ersteren fand sich $2a = 44{,}1°$, woraus sich für den $\lambda/11{,}6$ Glimmer unter Zugrundelegung des Wertes $\lambda/7{,}5$ für den kompensierenden Glimmer der Wert 31,15° oder $\lambda/11{,}59$ ergab. Es wurde bei den Rechnungen der mit dem Babinetschen Kompensator gefundene Wert $\lambda/11{,}6$ zugrunde gelegt.

Die folgenden Messungen an Metallspiegeln wurden teilweise mit elektrischem Bogenlicht, teilweise mit Nernstlicht ausgeführt, das durch Linsenkombinationen parallel gemacht wurde. An dem Polarisator befanden sich zwei, an dem Analysator ein Fadenkreuz, durch deren Deckung bei den Beobachtungen man die Garantie hatte, eine ganz bestimmte Stelle auf dem zu messenden Spiegel zu haben. Letzterer wurde mit Klebwachs auf einen drehbaren Ring, der eine seitliche

1) F. Kaempf, Inaug.-Dissert. Leipzig 1904, Oskar Leiner; vgl. auch A. Winkelmann, Handb. Optik II 1. p. 721.

Digitized by Google

Verschiebung mittels Schlitten und Schraube gestattete, befestigt. Die Koinzidenz des Zentrums des Spiegels mit dem Mittelpunkt des Kreises wurde dadurch erzielt, daß der Ring mit seiner Achse zunächst aus der Apparatachse etwas herausgebracht und der Spiegel dann so lange verschoben wurde, bis bei Drehung des Ringes der Spiegel in der Mitte des Fadenkreuzes immer annähernd gleiche Dicke und Doppelbrechung zeigte. Eine ganz vollkommene Gleichheit der Doppelbrechung ließ sich nicht erreichen, da dieselbe selbst bei sehr regelmäßig aussehenden Spiegeln in konzentrischen Kreisen um geringe Beträge schwankte. Der Mittelpunkt des Ringes selbst ließ sich leicht durch Halbierung der am Schlitten zu messenden Verschiebung von einem Ende zum anderen finden. Der kompensierende Glimmer und der Analysator hatten sowohl direkt ablesbaren Teilkreis wie auch Trommelablesung. Die Genauigkeit der Messungen ist wegen der geringen Größe der Winkel, sowie wegen der Schwierigkeit der Einstellung eine beschränkte; sie ist annähernd im ganzen Bereiche dieselbe, da bei stärkeren Doppelbrechungen infolge der durch die größeren Metalldicken bedingten stärkeren Absorption die Einstellung weniger genau ist als bei sehr dünnen Schichtdicken. Aus den Abweichungen der verschiedenen Einstellungen berechnet sich die Fehlergrenze auf etwa 20—30 Proz. Es sollen zunächst die Resultate der Messungen an den beiden Spiegeln, deren Dicken in den Tabb. III und IV angegeben sind, in den folgenden Tabb. V und VI wiedergegeben werden. Dabei bedeutet r wieder den Abstand des untersuchten Punktes von der Mitte des Spiegels in Millimeter; 2α der auf p. 318 erklärte beobachtete Winkel, ε der daraus berechnete Gangunterschied der Komponenten, beides in Graden, Δ_1 Δ' der in Wellenlängen ausgedrückte absolute bez. auf die Dicke von 10 $\mu\mu$ reduzierte Gangunterschied.

Der in den Tabellen angeführte Wert 2α, also bez. α, der nach den theoretischen Betrachtungen der Winkel zwischen Analysator und Glimmer bedeutet, setzt sich aus der Summe der beiden Drehungen des Analysators und Glimmers zusammen, die nach entgegengesetzten Richtungen auszuführen sind. Man kann indes auch aus der Drehung des Glimmers allein den Gangunterschied ε berechnen.

Digitized by Google

Tabelle V.

Absoluter und relativer Gangunterschied Δ_1 Δ' im Abstand r von der Mitte des Spiegels I.

r (mm)	2α (°)	ε (°)	Δ	Δ'
10	13,6	6,96	0,019	0,0087
11	16,26	8,3	0,023	0,012
12	19,88	10,6	0,029	0,020
13	19,22	9,78	0,027	0,021
14	21,36	10,82	0,030	0,028
15	23,84	12,03	0,033	0,036
16	18,42	9,37	0,026	0,030
17	17,2	8,77	0,024	0,032
18	16,64	7,48	0,021	0,030
19	11,06	5,65	0,016	0,025
20	10,48	5,32	0,015	0,025
22	5,1	2,63	0,007	0,014
25	1,44	0,75	0,002	0,006

Tabelle VI.

Absoluter und relativer Gangunterschied Δ_1 Δ' im Abstand r von der Mitte des Spiegels II.

r (mm)	2α (°)	ε (°)	Δ	Δ'
1	3,04	1,57	0,0044	0,0038
2	3,0	1,53	0,0043	0,0036
3	3,18	1,64	0,0046	0,0040
4	3,5	1,8	0,0050	0,0046
5	3,52	1,82	0,0050	0,0047
6	3,76	1,94	0,0054	0,0055
7	4,4	2,27	0,0063	0,0071
8	5	2,57	0,0071	0,0085
9	6,18	3,18	0,0088	0,011
10	6,28	3,23	0,0090	0,013
11	6,8	3,5	0,0097	0,016
12	8,08	4,16	0,0118	0,021
13	8,5	4,37	0,0120	0,022
14	7,44	3,83	0,0110	0,021
15	7,24	3,72	0,0100	0,023
16	5,14	2,65	0,0073	0,019
17	3,26	1,68	0,0074	0,018
18	2,6	1,38	0,0038	
20	−0,5	−0,26	−0,0007	
22	−0,62	−0,32	−0,0009	
25	−2,16	−1,11	−0,0033	

Digitized by Google

Ist γ der Winkel, um den der Glimmer aus seiner Anfangsstellung gedreht wird[1]), so ist

$$\text{(1)} \qquad \operatorname{tg} 2\gamma = \cos\delta \operatorname{tg} 2\alpha,$$

ferner ist

$$\text{(2)} \qquad \sin\varepsilon = \sin\delta \sin 2\alpha,$$

daraus

$$\text{(3)} \qquad \frac{\sin\varepsilon}{\operatorname{tg} 2\gamma} = \operatorname{tg}\delta \cos 2\alpha.$$

Quadriert man (2), so ist

$$\sin^2 2\alpha = \frac{\sin^2\varepsilon}{\sin^2\delta},$$

quadriert man (3), so ist

$$\cos^2 2\alpha = \frac{\dfrac{\sin^2\varepsilon}{\operatorname{tg}^2 2\gamma \operatorname{tg}^2\delta}}{1 = \dfrac{\sin^2\varepsilon}{\sin^2\delta} + \dfrac{\sin^2\varepsilon}{\operatorname{tg}^2 2\gamma \operatorname{tg}^2\delta}}$$

oder

$$\sin^2\varepsilon = \frac{\operatorname{tg}^2 2\gamma \sin^2\delta}{\cos^2\delta + \operatorname{tg}^2 2\gamma}.$$

Es war z. B. für $r = 15$ (Tab. 5) $\gamma = 9{,}0^0$ und v (Winkel, um den der Analysator gedreht war) $= 2{,}92^0$, also

$$2\alpha = 2\gamma + 2v = 23{,}84^0.$$

Aus dem Einzelwert von $2\gamma = 18^0$ berechnet sich ε zu $10{,}74^0$, während er nach der Tabelle aus 2α zu 10.82^0 gefunden wurde. Beide Resultate befinden sich in befriedigender Übereinstimmung.

Zu den Resultaten ist noch zu bemerken, daß die Spiegel im durchgehenden Licht in ihrem größten Teile eine rein graue Farbe, nach dem Rande hin jedoch einen Stich ins Braune zeigten, was auf Oxydbildung hindeutet. Daher erscheinen die Randwerte der Doppelbrechung zu klein, da sie in Wirklichkeit die Doppelbrechung des dort vorhandenen Metalles vermindert um Doppelbrechung des an gleicher Stelle sich befindenden Oxydes darstellen; letztere tritt am Rande des Spiegels II so weit hervor, daß sich der Sinn der Doppelbrechung umkehrt. Man muß nämlich nach jeder der später zu erwähnenden Annahmen über das Zustandekommen der Doppelbrechung erwarten, daß der auf die Dickeneinheit bezogene Wert der Doppelbrechung nach dem Rande hin fortwährend zunehmen sollte, was nach den Messungen aus dem erwähnten

1) Vgl. Dissertation p. 23 und 19.

Digitized by Google

Grunde nicht der Fall ist. Der Sinn der Doppelbrechung wurde so bestimmt, daß an die Stelle des Metallspiegels ein Glasstreifen gebracht wurde, der gedehnt werden konnte. Hierbei wird nach den Versuchen von Wertheim[1]) und Mach[2]) der in der Zugrichtung schwingende Strahl verzögert. Es bestätigte sich bei diesen Versuchen das bereits von Dessau gefundene Resultat, daß im Metall der radial schwingende Strahl gegen den tangential schwingenden verzögert ist.

Aus dem größten der in der Tabelle angegebenen Werte ε bez. $\lambda' = 0{,}036$ berechnet sich, wenn man von einer etwa verschiedenen Absorption der beiden Brechungsexponenten absieht, nach der Formel

$$\varepsilon = 2\pi \frac{d}{\lambda}(n_1 - n_2) \text{ } (\varepsilon \text{ in } \lambda \text{ angegeben}),$$

für grünes Licht die Differenz der Brechungsexponenten zu 0,29. Dies ist indes nicht der größte Wert, den ich in Spiegeln durch Kathodenzerstäubung erreichen konnte, nur eigneten sich jene Spiegel nicht zu vollständigen Messungen, da sie entweder unsauber oder von feinen Rissen und Sprüngen durchsetzt waren, so daß sie keine genaue Dickenbestimmung gestatten.

Im reflektierten Licht, das fast senkrecht auffiel, konnte die von Kundt und Dessau beobachtete Erscheinung der Doppelbrechung an dicken reinen Metallspiegeln nicht konstatiert werden, wohl aber bei etwas oxydhaltigen, sowie bei dünnen Spiegeln.

Eine einfache theoretische Überlegung ergibt nun, daß im reflektierten Licht überhaupt die Wirkung der Doppelbrechung zurücktritt.

Bezeichnet man mit n den Brechungsexponenten und mit k den Absorptionskoeffizienten, welcher in der Formel

$$e^{-\frac{2\pi k d}{\lambda}},$$

in der λ die Wellenlänge in Luft bedeutet, die Abnahme der Amplitude mit der Dicke d bestimmt, so wird die Intensität des reflektierten Lichtes dargestellt durch:

$$J = \frac{n^2 + k^2 + 1 - 2n}{n^2 + k^2 + 1 + 2n}.$$

1) Wertheim, Ann. de chim. et phys. (3) **4**. p. 156. 1894.
2) E. Mach, Optisch-akustische Versuche. Prag 1873.

Digitized by Google

Daraus folgt:

$$\frac{dJ}{dn} = 2\,\frac{(n-1) - J(n+1)}{n^2 + k^2 + 1 + 2n},$$

oder wenn man für n und k die für Platin gültigen Werte einsetzt:

$$dJ = -\,0{,}07\,dn.$$

Bei dieser Berechnung wurde die Annahme gemacht, daß der Absorptionskoeffizient k in beiden Achsen derselbe ist, da bei einem Versuche durch Drehung eines vorgestellten Nicols keine Helligkeitsänderung des Durchgegangenen und im Photometer beobachteten Lichtes wahrgenommen werden konnte. Indes kann dieser Versuch bei seiner begrenzten Genauigkeit keine definitive Entscheidung in betreff der Konstanz von k treffen. Ebensowenig kann eine solche durch die Übereinstimmung der verschiedenen Berechnung der Doppelbrechung (p. 321) erbracht werden, da bei der p. 312 angegebenen Fehlergrenze eine geringe Inkonstanz von k unbemerkt bleiben würde. Theoretisch sollte man eine Veränderlichkeit von k erwarten.

Für den größten gefundenen Wert der Differenz der Brechungsexponenten 0,29 würde sich aus der letzten Formel ein Unterschied von 2,0 Proz. in den Intensitäten der rechtwinklig zueinander schwingenden Strahlen ergeben.

Dazu kommt alsdann noch eine Phasendifferenz dieser beiden Strahlen, die sich nach der Formel

$$\operatorname{tg}(\Delta - \pi) = -\,\frac{2nk}{n^2(1+k^2) - 1}$$

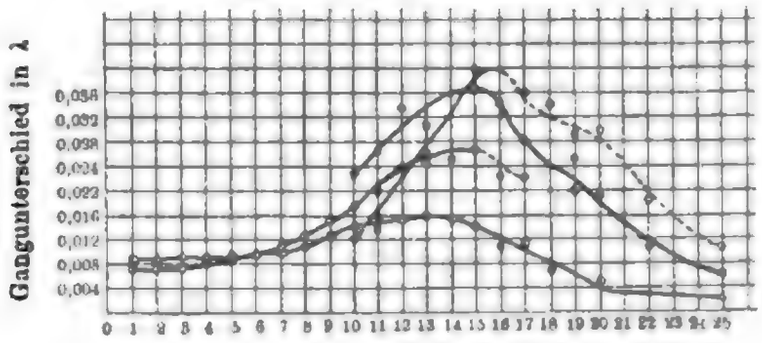
berechnet.

Als numerischer Wert ergibt sich für den Gangunterschied beider Strahlen 1,06°, wobei der in Richtung des größeren Brechungsexponenten schwingende Strahl, der also die geringere Intensität hat, beschleunigt ist.

Der obigen Rechnungen zugrunde gelegte Wert von 0,29 als Differenz der Brechungsexponenten war nun aber der größte gefundene und wurde bei dicken Spiegeln, die bei höheren Drucken hergestellt werden mußten, bei weitem nicht erreicht. Bei dünneren Spiegeln gelang es zwar, die Doppelbrechung zu konstatieren, doch wurde auf eine genaue Messung verzichtet, da sie wegen der Übereinanderlagerung der beiden er-

Digitized by Google

wähnten Erscheinungen, ferner wegen des von der Hinterfläche reflektierten Lichtes und auch wegen der hier mehr störenden Einflüsse der Oberflächenschichten nicht ohne große Schwierigkeiten hätte bewerkstelligt werden können.



Abstand von der Mitte in Millimeter.

Fig. 3.

Zur besseren Übersicht sind die Resultate der Tabb. V und VI in Fig. 3 graphisch dargestellt.

Experimentelle Untersuchungen über die Ursachen der Doppelbrechung.

Während die Spiegel, die eine mittlere Stärke der Doppelbrechung besaßen, wie die beiden in den Tabellen angeführten, im Mikroskop betrachtet, völlig homogen erschienen, zeigten diejenigen von sehr starker Doppelbrechung viele feine Risse und Sprünge, die vorzugsweise in tangentialer Richtung verliefen. Dies, sowie das Verhalten von doppelbrechenden Oxydspiegeln, die ich der Güte des Hrn. Gräser verdanke, schon in einigen Monaten die Doppelbrechung vollständig zu verlieren, während die anderen optischen und chemischen Eigenschaften nach den Messungen des genannten Herrn sehr konstant[1]) blieben, legte die Vermutung nahe, daß die Doppelbrechung durch eine Art Spannung hervorgerufen wird. Auch in Metallspiegeln, besonders in solchen, die nicht sehr fest haften, nahm die Doppelbrechung mit der Zeit stark ab und verschwand bei einigen vollständig. Dagegen zeigten einige Spiegel, deren Schicht so fest haftete, daß man bequem sowohl naß wie trocken auf ihnen wischen konnte, ohne daß diese

1) P. Gräser, Inaug.-Dissert. Leipzig 1903.

Digitized by Google

Behandlung Spuren hinterließ, noch nach mehr als einem Jahre beträchtliche Doppelbrechung. Bestätigt wird das Verschwinden der Doppelbrechung mit der Zeit durch die Angabe von F. Braun[1]), daß bei einer Durchprüfung der von Kundt und Dessau hergestellten Präparate dieselben die Kundtsche Erscheinung nicht mehr zeigten.

Braun bespricht in der erwähnten Arbeit die Möglichkeit, die Doppelbrechung der Kundtschen Spiegel durch Gitterstruktur zu erklären. Alsdann müßten aber die oben erwähnten Risse und Sprünge in radialer Richtung verlaufen, während gerade die tangentiale Richtung als bevorzugt beobachtet wurde, ebenso wäre das Nachlassen der Doppelbrechung mit der Zeit nicht erklärbar. Besonders aber spricht die Feststellung Brauns[2]) dagegen, daß Spiegel mit Gitterstruktur nach dem Jodieren deutlich Doppelbrechung zeigten, während Kundtsche Spiegel beim Oxydieren, wie auch bereits Kundt und Dessau erwähnen, die Doppelbrechung vollständig verlieren.

Zunächst könnte man annehmen, daß diese Spannung durch die intensive Erwärmung der Glasplatte bei der Erzeugung der Spiegel hervorgerufen würde, war dieselbe doch, als der Wehneltunterbrecher benutzt wurde, einmal so stark, daß die Glasplatte beim Einschalten des Stromes fast momentan barst. Nun ist zwar der Ausdehnungskoeffizient von Platin fast gleich dem des Glases, immerhin könnte aber das Metall im Moment des Auftreffens eine andere Temperatur haben als das Glas. Versuche zur Entscheidung der Frage, ob die ungleiche Erwärmung allein einen erkennbaren Einfluß auf das sich abscheidende Metall bedinge, konnten ausgeführt werden, nachdem ich festgestellt hatte, daß bei der Zerstäubung einer Platte der entstehende Spiegel keine Doppelbrechung aufwies. Die Versuchsanordnung war dann so, daß von einer Platte auf dünnes Glas (Deckglas von 0,2 mm) zerstäubt wurde. An dieses lehnte von unten eine durch Akkumulatoren bis eben zum Beginn der Rotglut erhitzte Platinspitze. Der Niederschlag zeigte indes im durchgehenden Lichte betrachtet keine Doppelbrechung.

1) F. Braun, Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. zu Berlin vom 21. Januar 1904.

2) F. Braun, Physik. Zeitschr. 5. p. 199. 1904.

Digitized by Google

Eine weitere Möglichkeit wäre die, daß die elektrischen Kräfte eine Deformation der auf die Platte geschleuderten Metallteilchen bewirken möchten. Um die Ladungen der Teilchen zu entfernen und so ihre Wirkung zu beseitigen, wurde über die Glasplatte in einem Abstand von 1 mm ein feinmaschiges Drahtnetz gelegt, das zur Erde abgeleitet, sowie mit der Anode verbunden war. Als Kathode diente wieder eine Drahtelektrode. Nichtsdestoweniger zeigte der so entstandene nicht zusammenhängende Spiegel, zwischen gekreuzte Nicols gebracht, das dunkle Kreuz auf hellem Grunde. Auch wenn die Glasplatte mit einem dünnen nicht doppelbrechenden Metallüberzug bedeckt war, der zur Erde abgeleitet wurde, änderte sich die Erscheinung nicht. Dadurch war der Einfluß der elektrischen Kräfte, wenn auch nicht ausgeschlossen, so doch wenig wahrscheinlich gemacht.

Ein weiterer Beweis, daß die Spannung nicht von elektrischen Kräften herrührt, liegt in der Richtung der Doppelbrechung. Eine Spannung durch elektrische Kräfte könnte so zustande kommen.

Denkt man sich das Metall dampfförmig, also atomistisch, niedergeschlagen und die Teilchen so dicht zugleich sich absetzend, daß sie untereinander im Bereich der Molekularkräfte liegen, so werden zwei Teilchen sich in tangentialer Richtung, in der die elektrische Dichte größer ist als in radialer, in größerer Entfernung voneinander absetzen, als sie es unter dem Einfluß der Molekularkräfte allein tun würden. Nach dem Festhaften der Teilchen und der Abgabe ihrer Ladung müßte also ein tangentialer Zug zurückbleiben.

Dem widerspricht bereits der Umstand, daß die erwähnten Risse in den Spiegeln vorzugsweise in tangentialer Richtung verliefen.

Es ist übrigens viel wahrscheinlicher, daß die Kathode größere Partikelchen fortschleudert; eine auf diesen durch das elektrische Feld herrührende Verteilung der elektrischen Ladung könnte indes kaum eine Deformation der Teilchen hervorrufen. (Die Richtung der zurückbleibenden Spannung würde bei dieser Annahme die entgegengesetzte sein wie die eben auseinandergesetzte.) Es blieb nun noch die Annahme, daß die Teilchen bei ihrem Auftreffen auf die Platte mechanisch deformiert

Digitized by Google

würden; es wurden deshalb Versuche angestellt, durch Zug von Metall Doppelbrechung zu erhalten.

Versuche, durch Zug Doppelbrechung zu erhalten.

Zunächst wurde von einem Platinblech ein nicht doppelbrechender Spiegel auf dünnes Deckglas niedergeschlagen und dieses alsdann gezogen. Ist ein Teil des Metalles weggewischt, so kann ein etwaiger Unterschied der Doppelbrechung in Glas bez. Glas und Metall festgestellt werden. Der Erfolg war anfänglich ein negativer, da es nicht gelang, von dem betreffenden Blech, das möglichst glatt um eine Silberplatte gelegt war, genügend festhaftende Spiegel herzustellen. Besser gelangen dann die Versuche, als die Silberplatte selbst zerstäubt wurde, die sehr schöne blaue, durchsichtige und zum Teil sehr festhaftende Spiegel lieferte. Bei Zug konnte dann wohl noch im Glas, nicht aber im Metall auf Dunkelheit eingestellt werden, indem dann immer Farben auftraten. Dies war ein Beweis, daß im Metall Doppelbrechung auftrat, zugleich aber auch eine starke Dispersion derselben. Den absoluten Betrag der Doppelbrechung im monochromatischen Licht zu messen, scheiterte an der zu geringen Intensität desselben. Es möge noch auf die außerordentliche Schwierigkeit hingewiesen werden, die besonders darin bestand, genügend festhaftende Spiegel herzustellen. So lieferte unter etwa 20 Spiegeln vielleicht jedesmal einer die erwähnte Doppelbrechung. Spiegel, bei denen durch Wischen mit der Hand über die Schicht irgendwelche erkennbaren Verletzungen hervorgebracht werden konnten, erwiesen sich ausnahmslos als unbrauchbar. Wie sehr es auf das Festsitzen der Schicht ankam, zeigte besonders die merkwürdige Eigenschaft einiger Spiegel, bei denen man unmittelbar nach Herstellung des Zuges nicht auf völlige Dunkelheit stellen konnte, wohl aber nach etwa 3—4 Min., und ebenso nach Aufhebung des Zuges anfangs eine Dunkelstellung unmöglich war. Dies kann man nur als eine Gleiterscheinung des Metalles auf dem Glas auffassen.

Um größere Dehnung hervorbringen zu können, wurde auch versucht, das Metall auf dünne Celluloidplättchen, wie solche bei den photographischen Films verwendet werden, niederzuschlagen. Es wurden dabei natürlich nur solche ver-

Digitized by Google

wendet, welche sich bei einer vorhergehenden Untersuchung als frei von Doppelbrechung erwiesen hatten. Bei den Versuchen zeigte es sich jedoch, daß sie sich beim Zug sehr unregelmäßig verhielten, indem sie eine lange andauernde, noch dazu an verschiedenen Stellen verschiedene Doppelbrechung verbunden mit starker Dispersion annahmen, die erst nach einigen Stunden bis Tagen, je nach dem angewandten Zug, allmählich wieder verschwand. Infolgedessen mußte wieder auf Glas zurückgegriffen werden. Um zu quantitativen Resultaten zu gelangen, wurde nun versucht, die Änderung der Doppelbrechung an einem Platinspiegel festzustellen. Dies gelang schließlich in Größe und Richtung an einem bereits doppelbrechenden, sehr festhaftenden Platinspiegel, der nicht in dem Maße wie die Silberspiegel die störende Dispersion besaß. Die Herstellung desselben geschah so, daß ein vertikal stehendes Platinblech als Kathode benutzt wurde, das bis auf einen etwa 1 mm breiten unteren Rand von einer Aluminiumanode (nach Boas) eingehüllt war. Man erhält auf diese Weise dasselbe Resultat wie bei einem horizontal gespannten Draht, nur daß der entstehende Spiegel sehr regelmäßig ist, was mit einem Draht zu erreichen vergeblich versucht war. Die Achsen der Doppelbrechung liegen dann parallel und senkrecht zum Draht (bez. Rand des Bleches), und zwar so, daß der in senkrechter Richtung schwingende Strahl verzögert ist. Das Glasplättchen — 0,1 mm starkes Deckglas — war mittels eines ausgeschnittenen Glimmers bis auf einen parallel dem Rande des Platins, und zwar seitlich verlaufenden Streifen abgeschirmt, da sich das sehr fest haftende Metall auf der Teilmaschine nur bei größerer Belastung des Stahlgriffes wegwischen ließ, wobei das dünne Glas dann sehr leicht brach.

Versuchsanordnung und Resultate der Messung bei gezogenen Metallspiegeln.

Die 3 cm breiten, 10 cm langen und 0,1 mm starken Glasstreifen wurden an ihren beiden Enden in 3—4 mm starke, 3 cm breite Messingbleche, die einen etwa $^1/_2$ mm starken, $1^1/_2$ cm tiefen Einschnitt besaßen, eingekittet. An dem anderen Ende besaßen sie in der Mitte ein Loch, in das ein Haken eingreifen konnte, der dann vermittelst einer über eine Rolle

Digitized by Google

geführten Schnur durch Gewichte beliebig angezogen werden konnte. Um ein seitliches Drehen der Metallhülsen und ein dadurch bedingtes Zerbrechen des Glases zu verhindern, liefen die Metallbleche in einer Führung. Der Polarisator wurde so orientiert, daß die Zugkraft bez. die Längsseite des Glasstreifens, der auch die Längsausdehnung des darauf niedergeschlagenen Metallstreifens parallel lief, einen Winkel von 45° mit dem Polarisator bildete. Ein zweiter gleicher ziehbarer Glasstreifen ohne Metallbelag, dessen Zugrichtung senkrecht zu dem ersteren war, diente dazu, die in dem ersten Glas auftretende Doppelbrechung zu kompensieren. Um im ganzen Gesichtsfeld die gleiche Helligkeit zu haben, wurde noch ein aus gleichem Metall bestehender Spiegel von annähernd gleicher Dicke, der keine Doppelbrechung besaß, vorgesetzt. Aus diesem war ein dem ersten Metallstreifen kongruentes Stück mit der Teilmaschine weggeschabt. Die Messung selbst wurde so ausgeführt, daß zunächst die Doppelbrechung des Metallstreifens festgestellt wurde, dann bei Belastung nochmals, und ebenso die etwa nicht vollkommen kompensierte bez. überkompensierte Doppelbrechung im Glase. Man hat dann, wenn man diese von der Änderung der Doppelbrechung im Metall abzieht, die letztere allein. Da nach Aufhebung der Belastung der alte Wert der Doppelbrechung im Metall gefunden wurde, hatte man eine Garantie dafür, daß die beschriebene Gleiterscheinung bei diesem Spiel nicht aufgetreten war. Die gefundenen Resultate sind die folgenden:

		2α	ε	ε im Metall	ε in Grad
unbelastet	Glas	0	0	2,62	—
	Metall	5,08	2,62		
belastet mit $6\frac{1}{2}$ kg	Glas	0,78	0,39	1,57	0,0116
	Metall	3,8	1,96		
belastet mit 10 kg	Glas	3,56	1,84	0,44	0,024
	Metall	4,4	2,27		

Unter der Annahme, daß die durch Zug bewirkte Veränderung der Doppelbrechung gleich ist der Doppelbrechung, die man durch Ziehen eines nicht doppelbrechenden Metalles erhalten würde, beläuft sich dieselbe

bei Belastung mit $6\frac{1}{2}$ kg auf $\varepsilon = 1{,}05$,
„ „ „ 10 „ „ $\varepsilon = 2{,}19$,

Digitized by Google

wobei der Sinn derselben so ist, daß der in der Zugrichtung schwingende Strahl verzögert wird. Die Abweichung von der Proportionalität bei verschiedener Belastung kann daher rühren, daß bei einer Belastung von 10 kg die Elastizitätsgrenze des Glases bereits überschritten war, da bei der gleichen Belastung gleiche Glasplättchen oft gerissen waren.

Die Dicke des Spiegels bestimmte sich aus Absorptionsmessungen zu 20 $\mu\mu$.

Um nun die wirkliche Dehnung des Metalles zu erhalten, mußte der Elastizitätsmodul des betreffenden gezogenen Glases bestimmt werden. Dies geschah, indem der Glasstreifen an einem Ende festgeklemmt und dann die Biegung des freien Endes bei Belastung durch Kathetometerablesung ermittelt wurde.

Die zur Berechnung nötigen Größen wurden gefunden zu:

Freie Länge des Streifens	77 mm
Breite des Streifens	30 „
Dicke „ „	0,1 „
Belastung des freien Endes . . .	0,001 kg
Senkung „ „ „ . . .	7,8 mm

Hieraus folgt der Elastizitätsmodul $E = 6140$.

Die bei Belastung hervorgerufene Dehnung λ eines Millimeters beträgt daher

$\lambda = 0{,}0003528$ mm bei $6^1/_2$ kg Belastung
$\lambda = 0{,}000555$ „ „ 10 „ „

Unter Zugrundelegung des für Platin in Kohlrausch „Praktische Physik“ angegebenen Wertes des Elastizitätskoeffizienten berechnet sich die bei der Dehnung von Platin auftretende Differenz des Brechungsexponenten bei der Belastung von 1 kg pro qmm zu: $(n_1 - n_2) = 0{,}0024$.

Für eine Dehnung, welche gleich der von Du Bois bei Belastung eines Stahlspiegels verwandt wurde, würde für Platin sein $n_1 - n_2 = 0{,}040$.

Dies macht einen Unterschied von 2,7 Promille für die Intensitäten der senkrecht zueinander schwingenden Strahlen. Würde demnach in Eisen durch gleiche Dehnung die gleiche Doppelbrechung hervorgebracht, so hätte sie von Du Bois beobachtet werden können, da derselbe angibt, Unterschiede

Digitized by Google

bis zu $^1/_3$ Promille wahrnehmen zu können. Allerdings gibt Du Bois auch an, daß die Empfindlichkeit rasch abnimmt, sobald eine Spur von Elliptizität auftritt. Da indes bei Kundtschen Spiegeln Platin die stärkste Doppelbrechung zeigt, so wird auch im Eisen wahrscheinlich bei dem betreffenden Zug nur eine geringere Doppelbrechung erreicht.

Berechnung der in Kundtschen Spiegeln auftretenden Spannung.

Legen wir den ersten Wert der Dehnung (bei $6^1/_2$ kg) zugrunde, um sicher zu sein, daß die Elastizitätsgrenze noch nicht überschritten, und machen ferner die Annahme, daß die Doppelbrechung der Dehnung proportional ist, so würde der größten gemessenen Doppelbrechung von $\lambda' = {}^1/_{28}$ (10 $\mu\mu$ Dicke) eine Dehnung des Platins $\lambda = 0{,}0080$ entsprechen. Aus der Tragfähigkeit und dem Elastizitätsmodul, nach Angabe von Kohlrausch „Praktische Physik“ reißt das Platin bei einer Dehnung von $\lambda = 0{,}0018$.

Dennoch ist aber sehr wohl denkbar, daß das auf dem Glase festsitzende Platin eine größere Dehnung verträgt, so daß es möglich ist, das Zustandekommen der Doppelbrechung von Spiegeln bei Kathodenzerstäubung durch elastische Spannungen zu erklären. Man hätte sich dann den Vorgang so vorzustellen, daß von der Kathode Teilchen — Molekülkomplexe — fortgeschleudert werden, die bei ihrem Auftreffen auf die Glasplatte deformiert und zugleich festgehalten werden. In diesem einzelnen kleinen Teilchen würde alsdann eine elastische Spannung zurückbleiben, die die Doppelbrechung bedingt.

Nimmt man die Teilchen ursprünglich als Kugeln an, so werden sie bei schiefem Auftreffen in Ellipsoide deformiert, deren größte Achse in die Richtung der Einfallsebene fallen würde, d. h. bei Zerstäubung einer Drahtelektrode in radialer Richtung. Ein in dieser Richtung schwingender Strahl muß alsdann verzögert werden, was das Experiment bestätigt. Ferner wird das Ellipsoid um so gestreckter werden, je schiefer die Teilchen auftreffen, auch dieses findet sich bestätigt, soweit nicht störende Einflüsse (Oxydbildung und eventuelle Änderung der Geschwindigkeit der Teilchen auf dem Wege) sich bemerk-

Digitized by Google

bar machen. Endlich muß die Deformation bei dem gleichen Aufschlagswinkel um so stärker werden, je größer die Wucht bez. die Geschwindigkeit der Teilchen ist, auch dieses steht mit dem Experiment in Einklang, indem bei höherem Vakuum und stärkerem Strom die Doppelbrechung zunimmt. Daß unter den zuletzt genannten Versuchsbedingungen die Geschwindigkeit der Teilchen zunimmt, hat Granqvist dadurch bewiesen, daß er konstatierte, daß bei höherem Vakuum keine Änderung der Bewegungsrichtung der fortgeschleuderten Teilchen durch ein Magnetfeld hervorgebracht wurde, wohl aber bei sehr niedrigem Vakuum.

Es gelang mir andererseits bei hohen Drucken (4—5 mm) reine Platinspiegel herzustellen, die nicht eine Spur von Doppelbrechung zeigten.

Schluß und Zusammenstellung der Resultate.

Die vorliegenden Untersuchungen lieferten folgende Ergebnisse.

1. Es wurde die Doppelbrechung von durch Kathodenzerstäubung erzeugten Platinspiegeln quantitativ gemessen.

2. An denselben Spiegeln wurden durch Absorptions- bez. Reflexionsmessungen die Dicken bestimmt, so daß daraus

3. die absolute Doppelbrechung berechnet werden konnte. Es gab sich dabei als größter Wert der Differenz der Brechungsexponenten der Wert 0,29.

4. Es konnte festgestellt werden, daß bei Silberspiegeln durch Ziehen eine Doppelbrechung eintritt, die eine starke Dispersion zeigt.

5. Die durch Dehnung eines Platinspiegels erzeugte Doppelbrechung wurde in Sinn und Größe festgestellt, wobei der in der Zugrichtung schwingende Strahl verzögert ist gegenüber dem dazu rechtwinklig schwingenden. Die Differenz der Brechungsexponenten ergibt sich aus den Beobachtungen zu: $\Delta n = 0{,}0024$ bei Belastung von 1 kg pro Quadratmillimeter.

6. Die unter 4. und 5. erwähnten Versuche zwingen im Verein mit anderen Beobachtungen (p. 324 u. 331) zu der Vorstellung, daß die Doppelbrechung der Kundtschen Spiegel entsteht durch die bei der Deformation der von der Kathode

Digitized by Google

weggeschleuderten und dann auf dem Spiegel auftreffenden Teilchen hervorgerufene Spannung.

Vorliegende Arbeit wurde im physikalischen Institut der Universität Leipzig ausgeführt. Es sei mir an dieser Stelle gestattet, dem Direktor desselben, Hrn. Prof. Dr. Wiener, dem ich die Anregung zu dieser Arbeit und zahlreiche wertvolle Ratschläge bei der Ausführung verdanke, für die mir gütigst gewährte Unterstützung meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

(Eingegangen 25. Dezember 1904.)

Digitized by Google

6. *Vereinfachtes Verfahren zur Herstellung vielpoliger Kondensatormaschinen, eine Methode zur Berechnung derselben, sowie eine Hochfrequenzkondensatormaschine;*

von Heinrich Wommelsdorf.

§ 1. Die Herstellung vielpoliger Kondensatormaschinen durch die Verbindung von Sektoren derselben Scheibe.

Während die Erzeugung von starken Strömen niedriger Spannung mittels magnetelektrischer Maschinen keine Schwierigkeiten bereitet, diese dagegen immer größer werden, je höhere Spannungen man erlangen will, so ist andererseits die Erzeugung hochgespannter Ströme von ca. 20000—150000 Volt und mehr mittels Kondensatormaschinen[1]) ohne weiteres mit Leichtigkeit zu erreichen, dagegen die Vergrößerung der Stromleistung bei diesen mit immer größer werdenden Schwierigkeiten verbunden. Während nämlich bei den magnetelektrischen Generatoren eine Steigerung der erzeugten Spannung zweckmäßig mit einer wachsenden Vermehrung der Polzahl Hand in Hand geht, so ist dieses umgekehrt bei den elektrostatischen Stromerzeugern bei einer Steigerung der nutzbaren Stromleitung der Fall.

Betrachten wir zunächst einmal allgemein die Möglichkeiten, welche zur Vergrößerung der bei einer Umdrehung der Antriebsscheibe erzeugten Elektrizitätsmenge bei einer Kondensatormaschine zu Gebote stehen, so sehen wir, daß zunächst eine Vergrößerung der Scheibenzahl nahe liegt.

Zweitens wird durch eine Vergrößerung der Scheibendurchmesser nicht nur die erreichbare Spannung, sondern auch gleichzeitig die Strommenge vergrößert, da diese naturgemäß

---

1) H. Wommelsdorf, Ann. d. Phys. **9.** p. 651. 1902. Außerdem werden in dieser Arbeit die folgenden Abhandlungen des Verfassers der Kürze halber als Abhandlungeu a), b) und c) zitiert werden: a) Ann. d. Phys. **15.** p. 842. 1904; b) Physik. Zeitschr. **5.** p. 792. 1904; c) Ann. d. Phys. **15.** p. 1019. 1904. — Patentiert im In- und Auslande.

Digitized by Google

proportional mit den wirksamen Flächen wächst und daher nahezu dem Quadrate des Scheibendurchmessers proportional ist.

Drittens läßt sich, wie ich sowohl experimentell durch praktische Messungen wie auch im folgenden Kapitel graphisch gezeigt und berechnet habe, *die Stromleistung einer Influenzmaschine bis zu einem gewissen Grade durch eine Erhöhung der Polzahl steigern.*

Dieses dritte zu Gebote stehende Mittel zur Stromsteigerung ist nun, sobald es sich beispielsweise um die Herstellung einer Maschine von mäßigen Spannungen (von ca. 20000 Volt), aber möglichst großen Strommengen (z. B. für eine transportable funkentelegraphische Sendestation) handelt, weitaus das wichtigste. Um so erfreulicher ist es daher, daß es durch die Erfindung der Kondensatormaschine mit ihrem allen Scheiben gemeinsamen Kollektor nunmehr in technischer Hinsicht möglich geworden ist, derartige vielpolige Anordnungen im Gegensatz zu den Influenzmaschinen praktisch ausführen zu können: Man braucht eben zu diesem Zwecke nur die Zahl der Elektroden bez. Polarisatoren, Erregerfelder etc. in symmetrischer Verteilung auf das Doppelte, Dreifache etc. zu vermehren.

Um ein möglichst einfaches und durchsichtiges Beispiel zu wählen, wollen wir eine sechspolige Schaltung einer Influenzmaschine nach Holtz zweiter Art bilden, deren Konduktoren (Polarisatoren sind nicht vorhanden) nach der von Holtz herrührenden ersten Originalschaltung [1]) vom Jahre 1867 angeordnet sind. Durch die Vermehrung der Konduktoren auf das Dreifache entsteht auf den Scheiben der Influenzmaschine eine derartige Polarität, wie sie in der von mir „Polarisationsdiagramm“ genannten Fig. 1 gekennzeichnet wird. Dieselbe zeigt gleichzeitig, in welcher Weise die Konduktoren geschaltet und untereinander verbunden sind.

Zugleich ersehen wir jedoch auch daraus, daß die Anordnung gegenüber der einer zweipoligen Influenzmaschine bedeutend komplizierter geworden ist. Besonders unangenehm fallen dabei die vielen durch Pfeile dargestellten Bürsten auf, die naturgemäß einer fortwährenden Abnutzung, Einstellung

1) W. Holtz, Pogg. Ann. **130.** p. 128. 1867; ferner Centralblatt f. Elektrotechn. 1883. p. 683, Fig. 438.

und Wartung unterworfen sind, ein Umstand, der noch unangenehmer wird, sobald erst die Konduktoren und Polarisatoren nach den größtenteils viel komplizierteren, aber auch wirkungsvolleren Schaltungen von Holtz[1]) 1869, Musäus[2]) und vom Verfasser[3]) geschaltet sind. Bei diesen beträgt teilweise die Zahl der gebräuchlichen Bürsten bereits das Doppelte von der in Fig. 1 angewandten.

Damit komme ich zu der Angabe eines neuen Verfahrens, vielpolige Kondensatormaschinen herzustellen, bei dem die Zahl der erforderlichen Bürsten bei beliebiger Vermehrung der Polzahl stets dieselbe bleibt wie die einer zweipoligen Influenzmaschine, und das darin besteht, *daß man alle gleichzeitig und gleichartig zu polarisierenden Sektoren ein und derselben Scheibe miteinander leitend verbindet.*

Für das in Fig. 1 gewählte Beispiel einer sechspoligen Influenzmaschine ist die Schaltungsweise in Fig. 2 veran-

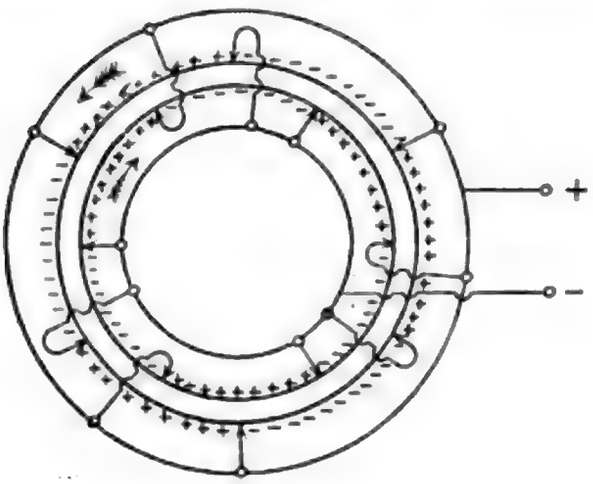


Fig. 1.

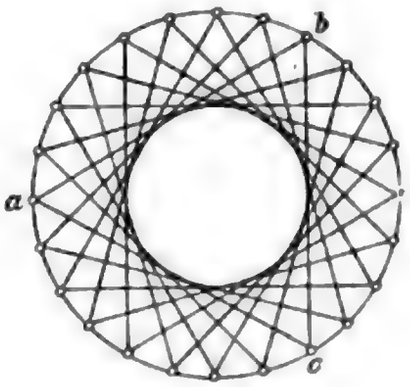


Fig. 2.

schaulicht worden. Von den auf der Peripherie des Kreises liegenden als Punkte dargestellten Sektoren sind immer je drei, und zwar diejenigen, die unter dem Einfluß einer analog wirkenden, jedoch dem zweiten und dritten Polarisationssystem angehörenden Bürste stehen, z. B. die Sektoren *a*, *b* und *c* mit-

1) W. Holtz, Pogg. Ann. **136.** p. 171. 1869; **150.** p. 1. 1873.

2) W. Musäus, Pogg. Ann. **143.** p. 285. 1871; **146.** p. 288. 1872.

3) H. Wommelsdorf, Physik. Zeitschr. **5.** p. 792. 1904 und eine in Kürze erscheinende Abhandlung über ein neues allgemeines Polarisationssystem.

Digitized by Google

einander leitend verbunden. Die Folge ist, daß die zu dem zweiten und dritten Polarisationssystem gehörigen Konduktoren bez. Polarisatoren samt den zugehörigen Bürsten ohne weiteres fortfallen können.

Das neue Verfahren kann natürlich in ganz analoger Weise auch auf jene Influenz- und Kondensatormaschinen angewandt werden, bei welchen an Stelle der in der entgegengesetzten Richtung rotierenden Scheiben feststehende Scheiben oder Erregerfelder neben den rotierenden Scheiben angebracht sind. In diesem Falle werden zwecks Herstellung einer sechspoligen Maschine die Sektoren der rotierenden Scheiben wie in Fig. 2 geschaltet, während andererseits auf den Erregerscheiben jedes zweite Beleg, also alle positiven und alle negativen Erregerfelder miteinander leitend verbunden werden.

Besondere Bedeutung hat das neue Verfahren für die Anwendung auf Kondensatormaschinen. Während nämlich die leitende Verbindung bei den bisher bekannten Influenzmaschinen wegen der Unmöglichkeit, die Leitungen voneinander genügend zu isolieren und zu befestigen, so gut wie unausführbar ist, läßt sie sich bei Kondensatormaschinen höchst einfach in der Weise bewerkstelligen, daß man die axial verlaufenden Kollektorstangen bez. Träger [1]), welche für sich wiederum die Verbindung aller in einer der Achsenrichtung parallelen Linie liegenden Sektoren herstellen, mittels eines dünnen, mit starker Isolation umgebenen Drahtes in der gewünschten Weise untereinander verbindet. Da diese Stangen bei der in diesem Falle ja wohl nur in Frage kommenden größeren Scheibenzahl ziemlich lang ausfallen, so ist Platz genug vorhanden, diese Drähte in genügender Entfernung voneinander anzubringen.

Vergleichen wir nunmehr zum Schluß dieses Kapitels an einem praktischen Beispiel eine zehnpolige Influenzmaschine mit Doppeldrehung von je 50 in derselben Richtung umlaufenden Scheiben und der Konduktorenschaltung nach Holtz-Musäus — sofern sich eine solche Maschine ausführen ließe — mit einer nach dem neuen Verfahren geschalteten Kondensatormaschine des gleichen Systems, sowie der gleichen Pol- und

1) Vgl. die mit *c*, *e* und *k* bezeichneten Bolzen von Fig. 1 der eingangs zitierten Abhandlung b).

Scheibenzahl, *so kommen wir bei der Influenzmaschine auf die ungeheure, praktisch unausführbare Zahl von 5 . 50 . 8 = „2000 Bürsten" gegenüber der bei jeder Pol- und Scheibenzahl konstanten „Bürstenzahl 8" einer nach dem neuen Verfahren geschalteten Kondensatormaschine.*

Gerade in dieser Möglichkeit für den Übergang zu mehrpoligen Polarisationssystemen, die für Mehrfach-Influenzmaschinen in technischer Hinsicht unausführbar sind, liegt ein weiterer großer Vorzug der Kondensatormaschinen und die absolute Überlegenheit hinsichtlich der Erzeugung starker elektrischer Ströme auf elektrostatischem Wege allen bisher zu Gebote stehenden Mitteln gegenüber.

§ 2. Methode zur Berechnung der günstigsten Polzahl für eine gewünschte Entladespannung.

Vergleichende Messungen an ein und derselben Kondensatormaschine mit Doppeldrehung, die bald mit zwei, bald mit vier, endlich auch mit sechs Polen ausgerüstet wurde, zeigten, daß bei gewissen nicht zu hohen Entladespannungen — wie vorauszusehen war — eine vierpolige Schaltung die doppelte Stromleistung liefert wie eine zweipolige, ferner aber auch, daß diese direkte Proportionalität nur bis zu einer für jede Maschine und Entladespannung ganz bestimmten Polzahl bestehen bleibt, nämlich in der Weise, daß beim Überschreiten derselben die Stromleistung zunächst immer langsamer, sodann überhaupt nicht mehr wächst, endlich mit dem weiteren Wachsen der Polzahl abnimmt, so daß es mithin für eine jede Maschine und Entladespannung eine ganz bestimmte Polzahl gibt, bei der das Maximum der Stromleistung geliefert wird.

Die Möglichkeit nun, an einer vorhandenen Maschine für eine jede gewünschte Entladespannung die in jedem einzelnen Falle günstigste Polzahl rechnerisch ermitteln zu können, verdanke ich der von mir in der eingangs zitierten Abhandlung a) mitgeteilten Kenntnis von dem Einfluß der Polarisatorstellung auf die Stromleistung der Influenzmaschinen.

Dort hatte ich nämlich an Hand eingehender Messungen gezeigt, daß die von den Konduktoren (Schaltung nach Holtz-Musäus) gelieferte nutzbare Stromstärke sowie auch der Wirkungsgrad der Maschine bei den kleineren Entladepoten-

Digitized by Google

tialen zunächst mit dem Polarisatorwinkel, d. h. mit demjenigen Winkel, den die zwei Polarisatoren der Maschine untereinander bilden, wächst, sodann jedoch bei weiterer Vergrößerung desselben den maximalen Wert beibehält bis zu einem Punkte, der von der Entladespannung abhängig ist. Um dies in möglichst anschaulicher Weise zu zeigen, sind in Fig. 3

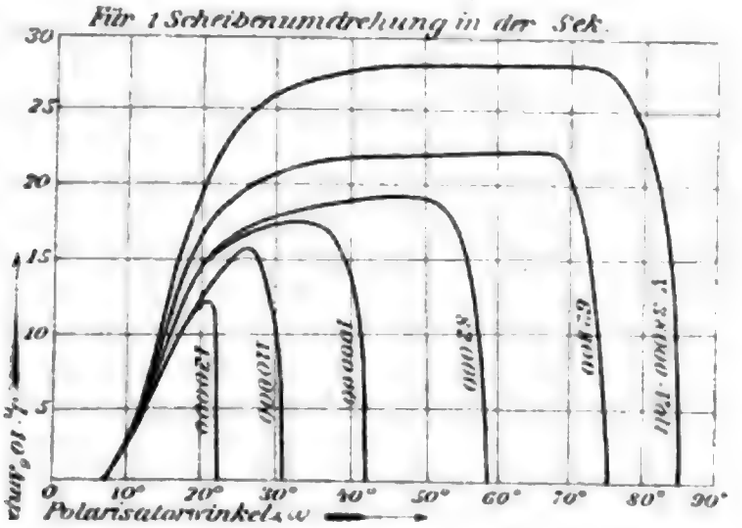


Fig. 3.

für verschiedene in derselben angegebene Entladespannungen die Stromstärken der Maschine in Mikroampère als Ordinaten eingezeichnet, während die Polarisatorwinkel a als Abszissen von 0—90° aufgetragen wurden.

Aus den hierdurch gebildeten Polarisatorwinkeldiagrammen, wie ich sie kurz benannt habe, geht ohne weiteres hervor, daß beispielsweise für $V = 38000$ Volt die Elektrodenbürsten nicht erst bei 90°, sondern bereits unter 60° liegen könnten, da ja der Stromabfall nur ca. 16° früher, also erst bei einem Punkte eintritt, wo die maximale Stromleistung bereits erreicht sein würde, nämlich bei $60° - 16° = 44°$.

Es geht daraus hervor, daß die Ausnutzung der wirksamen Scheibenoberflächen einer zweipoligen Influenzmaschine bei einer bestimmten Entladespannung um so geringer ist, und daher eine um so größere Polzahl angebracht erscheint, je länger in den „Polarisatorwinkelkurven" der zweipoligen Schaltungen das zur Abszissenachse parallele Stück derselben ist.

Auf diese Überlegung gründet sich die im folgenden auseinandergesetzte, an Hand der Fig. 4 erläuterte Methode zur

Digitized by Google

Berechnung der günstigsten Polzahl. In dieser Figur ist die Hälfte des Scheiben- bez. Kollektorumfanges in Winkelgrade von 0—180° eingeteilt als Abszisse, und die erreichbare Stromleistung für eine sekundliche Scheibenumdrehung als zugehörige Ordinate in Mikroampère aufgetragen worden.

Angenommen, es wäre für eine Entladespannung von 50000 Volt die günstigste Polzahl zu bestimmen. Alsdann ermitteln wir zunächst, wie dieses in der eingangs zitierten Abhandlung a) angegeben ist, an der vorliegenden zweipoligen Anordnung bei der betreffenden Spannung eine Polarisatorwinkelkurve. Wir erhalten so den in Fig. 4 voll ausgezogenen

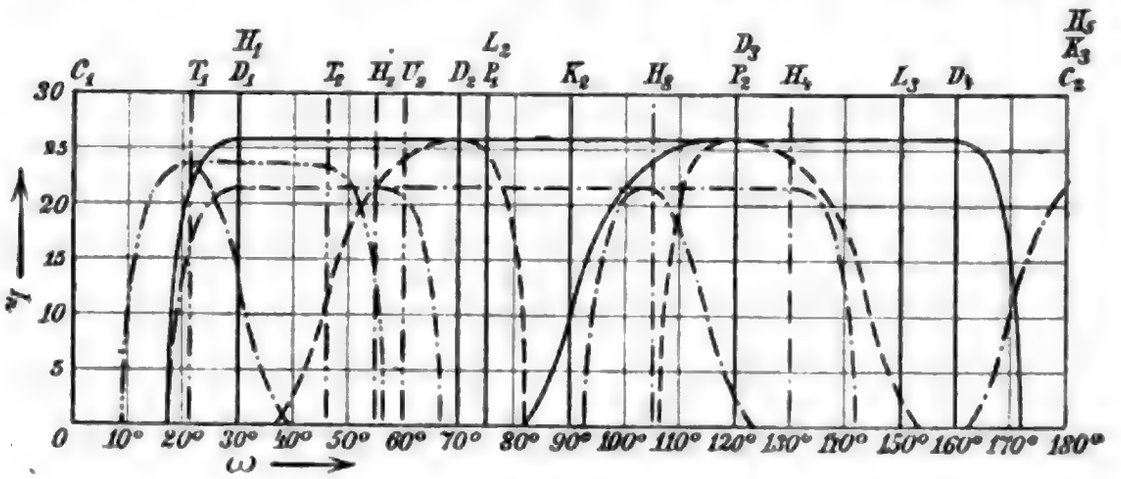


Fig. 4.

Kurvenzug bei den Elektrodenstellungen C_1 und C_2 und den Polarisatorstellungen P_1 und P_2.

Nunmehr sehen wir nach, wieviel Pole wir zwischen 0° und 180° unterbringen können. Zu dem Zwecke stellen wir den Polarisator P_1 in die äußerste Stellung links nach D_1, konstruieren den ansteigenden gestrichelt gezeichneten Ast und erhalten 40° weiter — wir hatten aus der zuerst gezeichneten Kurve gesehen, daß der Maximalwert der Stromleistung nahezu bereits bei einem Polarisatorwinkel von 40° erreicht wird — die Stellung des zweiten Polarisators D_2. Indem wir hieran wiederum sogleich den nach den Elektroden zu abfallenden Ast legen, erhalten wir den zweiten Pol K_2 bei 90° und in derselben Weise die Stellungen der nächsten Polarisatoren D_3 und D_4 bei 120 und 160°, endlich einen dritten Pol K_3 bei 180°.

Wir ersehen sofort, daß wir mit einer vierpoligen Anord-

Digitized by Google

nung für eine Entladespannung von 50000 Volt gerade das Richtige getroffen haben, und daß die Maschine dabei einen Strom von 2.25,7 = 51,4 Mikroamp. pro Scheibenumdrehung, also genau das Doppelte als bei der zweipoligen Anordnung liefert.

Würden wir mit dem dritten Pol K_3 beispielsweise bereits bei 160° angekommen sein, so würden wir uns zwischen einer vier- und sechspoligen Anordnung zu entscheiden gehabt haben. Unter Umständen wird nämlich die größte Stromleistung dann erhalten, wenn man sich der Ausnutzung einer Eigentümlichkeit bedient, die in der eingangs zitierten Abhandlung a) an den Figg. 2—4 mitgeteilt wurde und darin besteht, daß der günstigste Wirkungsgrad der Maschine, auf den es zunächst in erster Linie ankommt, bereits früher, z. B. bei der benutzten Versuchsmaschine bei einem Polarisatorwinkel von 25° erreicht wird.

In diesem Falle würde allerdings die von jedem einzelnen Pole für sich erhaltene Elektrizitätsmenge geringer sein, und zwar nur 21,5 (gegen 25,7) Mikroamp. betragen, dagegen würde infolge der gegebenenfalls eintretenden Möglichkeit, eine sechspolige Anordnung unterzubringen, die von der Maschine gelieferte gesamte Stromstärke nicht 2.25,7 = 51,4 der zuerst besprochenen zweipoligen Anordnung, sondern nunmehr 3.21,5 = 64,5 Mikroamp. bei derselben Spannung von 50000 Volt betragen.

Wie wir aus dem diesem Falle entsprechenden strichpunktierten Kurvenzug sowie den zugehörigen Polarisator- bez. Elektrodenstellungen C_1, H_1, H_2, L_2, — H_3 H_4 L_3 — H_5 ersehen, fehlt uns zur Ausführung einer solchen sechspoligen Anordnung unter Voraussetzung einer Entladespannung von 50000 Volt eine Winkelgröße von 45°.

Dagegen würde ich für den Fall, daß eine noch kleinere Entladespannung von beispielsweise 25000 Volt (Funkentelegraphie) gewünscht würde, unter äußerster Ausnutzung des Winkelraumes den aus einem Strich und zwei Punkten gebildeten, nur für den ersten Pol eingezeichneten Kurvenzug erhalten. Da die Polarisatoren bez. Elektroden für den Bereich des ersten Poles C_1, T_1, T_2, U_2 bereits zwischen 0 und 60° liegen, so kann ich ohne weiteres zwischen 0 und 180°

die dreifache Zahl, also für die ganze Maschine ein sechspoliges Polarisationssystem zur Ausführung bringen. Alsdann liefert dieselbe Kondensatormaschine bei einer Spannung von 25 000 Volt: 3 . 23,5 = 70,5 Mikroamp., also die vierfache Stromstärke, als sie bei 100 000 Volt und der Voraussetzung einer zweipoligen Anordnung (Fig. 3) zu liefern imstande ist.

Bei dieser äußersten Ausnutzung des Winkelbereiches ist es allerdings erforderlich, daß bei gleichzeitig richtig getroffener Wahl der übrigen harmonischen Verhältnisse eine absolut präzise Einstellung des Polarisatorensystems vorgenommen zu werden vermag. Diese kann in der Weise erreicht werden, daß sämtliche zusammengehörenden Polarisatoren untereinander starr verbunden werden und das so erhaltene Armsystem an einer gemeinsamen Winkelskala eingestellt wird, oder noch besser, daß die Sektoren selbst in der im vorigen Kapitel gekennzeichneten Art und Weise untereinander in leitende Verbindung gebracht werden.

§ 3. Eine Hochfrequenz-Kondensatormaschine, vorläufige Mitteilung.

Unter den zahlreichen Schaltungsarten, die man in der in Kapitel 1 und 2 an einigen wenigen Beispielen von Influenzmaschinen mit Doppeldrehung angegebenen Weise durch die leitende Verbindung von Sektoren ein und derselben Scheibe bilden kann, gibt es zwei Spezialfälle, die sozusagen als die beiden Grenzfälle aller möglichen Sektorenschaltungen Beachtung verdienen. Dieses sind die beiden Möglichkeiten, wo einerseits gar keine, andererseits alle Sektoren der rotierenden Scheibe untereinander leitend verbunden sind. Der erste Fall ist der bekannte Typus einer zweipoligen Influenz- oder Kondensatormaschine, der zweite Fall dagegen stellt eine neue Schaltungsweise dar, deren Ausführung an den bisherigen Influenzmaschinen praktisch belanglos und unausführbar ist, hingegen durch die Kondensatormaschinen-Anordnung praktisches Interesse erlangen dürfte.

Dieser Spezialfall, daß sämtliche Sektoren ein und derselben Scheibe leitend verbunden sind, kommt hinsichtlich seiner Wirkungsweise auf dasselbe heraus, wie eine andere Schaltungsweise, bei der jeder zweite Sektor untereinander

Digitized by Google

verbunden ist, bei der also zwei Gruppen von miteinander verbundenen Sektoren gebildet werden. Da diese letztere Anordnung die allgemeinere und wirkungsvollere ist, so soll sie vornehmlich im folgenden behandelt werden.

Das Schema einer derartigen Anordnung ist in Fig. 5 dargestellt; in derselben bedeuten *a a* und *b b* vier Scheiben einer Kondensatormaschine; wir wollen zunächst annehmen, daß die Scheiben *a a* feststehen, die Scheiben *b b* von links nach rechts an den ersteren vorbeirotieren. Die Scheiben bestehen aus Hartgummi oder einem anderen geeigneten Isolationsmaterial, in das gleich bei der Herstellung der Scheiben in der in der Fig. 5 angedeuteten Weise eine große Anzahl von Sektoren aus Metallblech einvulkanisiert bez. eingebettet ist. Die Gestalt dieser dicht nebeneinander liegenden Sektoren gleicht der sonst von mir bei Kondensatormaschinen

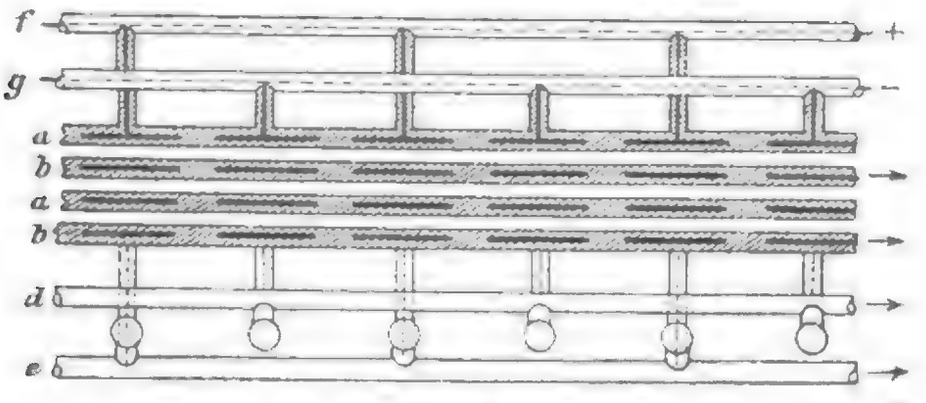


Fig. 5.

benutzten und anderweitig beschriebenen Form; von denselben sind sämtliche in einer der Achsrichtung parallelen Linie liegenden Sektoren in der gleichen Weise, wie dieses in der eingangs zitierten Abhandlung b) näher erläutert wurde, durch parallel zur Achsrichtung verlaufende Kollektorstangen leitend verbunden. Von diesen ebenfalls in Isolationsmaterial eingebetteten bez. mit demselben verkleideten Kollektorstangen sind nebeneinander liegende abwechselnd bei den Scheiben *b* mit zwei wohl abgerundeten Schleifringen *d* und *e* bez. bei den Scheiben *a* mit zwei sorgfältig isolierten Verbindungsleitern *f* und *g* leitend verbunden.

Das Spiel der Maschine ist das folgende: Werden die zwei Verbindungsleiter *f* und *g* mit den Elektroden einer In-

fluenz- oder Kondensatormaschine (z. B. einer auf derselben Achse montierten „*Erregermaschine*“) in Verbindung gebracht, so entsteht auf den festen Scheiben *a a* ein Wechselfeld von positiv und negativ geladenen Sektoren. Dieses bindet in den gegenüber liegenden Sektoren der Scheiben *b b* entgegengesetzt elektrische Elektrizitätsquanten $\mp Q$, während dasselbe gleichnamige und gleich große Elektrizitätsmengen $\pm Q$ abstößt und durch die Vermittelung der Schleifringe *d* und *e* und der zugehörigen Bürsten im äußeren Stromkreise zum Ausgleich bringt.

Werden nunmehr die Scheiben *b b* um eine Sektorbreite nach rechts gedreht, so wird in ähnlicher Weise abermals der äußere Stromkreis von einer Elektrizitätsmenge $2Q$ durchflossen, jedoch nunmehr in einer Richtung, die derjenigen im ersten Falle entgegengesetzt ist. Es wird mithin bei schneller Rotation der Scheiben *b b* der zwischen die zwei Bürsten der Schleifringe *d* und *e* gelegte äußere Stromkreis von einem Wechselstrom von der Stromstärke

$$J = \pm \frac{(2\,Q) \,.\, z \,.\, n}{60}$$

durchflossen, dessen Wechselzahl $2\nu = (z \,.\, n/60)$ proportional mit der Tourenzahl wächst, und der infolge der großen Zahl von Sektoren *z* bereits bei geringer Umdrehungszahl *n* der Scheiben eine sehr hohe Periodenzahl $\nu = (n \,.\, z/120)$, also beispielsweise bei 2000 Touren und 30 Sektoren von $\nu = 500$ (Wechselzahl = 1000 in der Sekunde) besitzt.

Dasselbe, nämlich ebenfalls ein Wechselstrom, wird erzeugt, wenn man umgekehrt die Scheiben *b* feststehen läßt, und dagegen die Erregerscheiben *a*, die in diesem Falle ebenfalls bez. ausschließlich zwecks Ausführbarkeit der Ladung von seiten einer Erregermaschine mit zwei Schleifringen versehen sind, umlaufen läßt. Wiederum dasselbe, und zwar ein Wechselstrom von besonders hoher Frequenz entsteht endlich, wenn man sowohl die Scheiben *a* wie auch *b* mit Schleifringen versieht und entgegengesetzt rotieren läßt.

Auch gleichgerichtete pulsierende Ströme lassen sich leicht durch Kommutation mit einer solchen Maschine erzeugen, sobald man beispielsweise zwei Bürsten zwei entgegengesetzt

Digitized by Google

geladenen Sektoren der Scheiben *a* der Fig. 5 gegenüberstellt und auf den Kollektorstangen der rotierenden Scheiben *b b*, bez. besser auf besonderen mit denselben verbundenen Kollektorkugeln oder dergleichen streichen läßt. In diesem Falle entsteht im äußeren Stromkreise ein gleichgerichteter Strom, der aus zahlreichen Stromimpulsen von der Größe $2Q$ und der Frequenz $\nu = (nz/60)$ gebildet wird.

Es fragt sich jetzt, welche Gesichtspunkte hinsichtlich der Konstruktion an einer solchen Maschine erfüllt werden müssen, um dieselbe möglichst wirkungsvoll zu gestalten. *Die wichtigste Bedingung ist, die Sektoren auf ein möglichst hohes Potential zu laden;* dieses läßt sich bei den bisher üblichen auf Hartgummischeiben geklebten Sektoren aus Stanniol nur in sehr geringem Maße erreichen; es ist daher von wesentlicher Bedeutung, die Sektoren — wie bereits beschrieben — allseitig in Isolationsmaterial einzubetten. Dasselbe gilt auch von den Kollektorstangen und den Verbindungsleitern *f* und *g*; endlich sind auch die Schleifringe *d* und *e* voneinander in geeigneter Weise — z. B. durch dazwischen angebrachte passend geformte Hartgummiwandungen — derart zu isolieren, daß auch höhere Spannungen einen Ausgleich der Ladungen zwischen ihnen durch Funkenübergänge nicht bewirken können.

Da ferner die Gesamtwirkung innerhalb ziemlich weiter Grenzen mit der Zahl der Wechselfelder, d. h. also mit der Zahl der Sektoren wächst, so hat man diese ziemlich zahlreich zu wählen. Da andererseits ihr Abstand voneinander nicht zu klein sein darf, und naturgemäß die Zahl der Abstände, und damit die Größe der nicht armierten Scheibenflächen ebenfalls mit der Zahl der Sektoren wachsen, so wird man nach diesen Gesichtspunkten leicht eine geeignete Anzahl von Sektoren bestimmen können, bei der die günstigste bez. die gewünschte Gesamtwirkung erhalten wird.

Über die übrigen in Frage kommenden Größen, wie beispielsweise den Scheibenabstand der Influenzmaschinen, habe ich zur Genüge an anderer Stelle, im besonderen in der eingangs zitierten Abhandlung c) bereits eingehend gesprochen.

Nunmehr komme ich nochmals auf den am Anfange dieses Kapitels erwähnten Spezialfall zurück, daß alle Sektoren ein und derselben Scheibe miteinander verbunden sind. Derselbe

ist eigentlich nichts anderes als die soeben behandelte Schaltung und wird aus Fig. 5 in der Weise erhalten, daß man, ohne an der Schaltung der Erregerscheiben *a* etwas zu ändern, bei den Scheiben *b* den Schleifring *e*, sowie sämtliche mit demselben verbundenen Sektoren fortläßt. Alsdann erhält man eine Maschine, bei der sämtliche Sektoren der rotierenden Scheiben untereinander leitend verbunden sind, die nur einen Schleifring, eine Bürste und nur eine äußere Leitung besitzt. Wird diese Leitung geerdet oder an dieselbe einerseits und die Erde andererseits ein geeigneter elektrischer Apparat angeschlossen, so wird dieser, wie auch die Leitung selbst, von einem Wechselstrom durchflossen. Dasselbe tritt ein, wenn an die Stelle der Erde eine Kapazität tritt oder die äußere Leitung (Luftdraht) selber eine genügend hohe Kapazität besitzt.

In ähnlicher Weise lassen sich noch viele andere Modifizierungen dieser interessanten Schaltung vornehmen, beispielsweise kann man eine dritte mit einem dritten Schleifring verbundene geerdete Sektorengruppe bilden, so etwa, daß die Sektoren derselben überall zwischen je zwei der auf ein positives und negatives Potential geladenen Sektoren der ersten und zweiten Gruppe zu liegen kommen. Auch durch die Wahl einer verschiedenen Anzahl von Sektoren auf den Erregerscheiben *a* einerseits und den Scheiben *b* andererseits oder durch die Annahme verschiedener Größen derselben, z. B. in der Weise, daß man — und zwar zum Zwecke der Erzielung größerer Dichten auf den induzierten Sektoren *b* und damit auch einer größeren Elektrodenspannung — die Sektoren der Scheiben *b* kleiner macht als die der Erregerscheiben *a*, lassen sich noch viele andere neue interessante Schaltungen für irgendwelche beabsichtigte Zwecke bilden.

Praktische Versuche hinsichtlich der in diesem Kapitel mitgeteilten Schaltungen wurden von mir an einer Kondensatormaschine von 18 Scheiben mit den Durchmessern 47 und 44 cm angestellt. Infolge der großen technischen Schwierigkeiten, die für die Herstellung der bis jetzt noch nicht ausgeführten Scheiben mit eingebetteten Sektoren zu überwinden waren, mußte ich leider vorläufig auf die Anwendung derselben verzichten und mich der in der bisher üblichen Weise mit

Digitized by Google

aufgeklebten Stanniolsektoren versehenen Ebonitscheiben bedienen.

Da — wie ich oben begründet habe — durch die Anwendung allseitig in Isolationsmaterial eingebetteter Sektoren, Kollektorstangen etc. die in Fig. 5 gezeichnete Schaltung überhaupt erst praktische Bedeutung erlangen dürfte, so konnte natürlich nur eine geringe Wirkung erwartet werden. Immerhin betrug bereits die induzierte Elektrodenspannung ca. 5000 Volt. Weitere Angaben über die Wirkungsweise dieser „Hochfrequenz-Kondensatormaschine", wie ich sie kurz benennen will, werde ich im folgenden Kapitel, das eine interessante Anwendung derselben für die Funkentelegraphie enthalten wird, mitteilen.

§ 4. Sendeeinrichtung für Funkentelegraphie, „Resonanzkondensatormaschine".

Gleich bei den ersten Versuchen mit der Hochfrequenz-Kondensatormaschine, deren Elektroden gerade durch einen geringen Widerstand geschlossen waren, erkannte ich an den glänzenden und knallenden Funken zwischen Bürsten und Kollektorkugeln, die jedesmal kurz vor dem Augenblicke auftraten, in welchem dieselben zur Berührung kamen, daß die oben beschriebenen einzelnen Stromimpulse von der Größe $2\,Q$ und der Frequenz $\nu = (n\,z/60)$ in diesem Falle die Form oszillatorischer Kondensatorentladungen annehmen.

Dies vorausgesetzt, ist es daher nur ein Schritt weiter, als ich — wie dieses in Fig. 6 dargestellt ist — zwischen die Elektroden der Maschine eine experimentell ermittelte Selbstinduktionsspule, oder Primärwickelung eines Teslatransformators oder eines induktiv gekoppelten Senders für Funkentelegraphie oder dergleichen schaltete. Auf diese Weise entsteht ein Stromkreis mit Selbstinduktion und Kapazität, in welchem die durch das Berühren bez. Nähern der Kollektorkugeln und der Bürsten eingeleitete Elektrizitätsbewegung in der Form von „elektrischen Schwingungen" von der Periode

$$T = 2\,\pi\,\sqrt{C\,L}$$

fortdauert.

Weiterhin ersetzte ich sodann — wie dies in Fig. 6 angedeutet wurde — eine der Bürsten durch eine Kugel i, welche dicht vor dem vorbeirotierenden Kollektor angebracht ist und

zweckmäßig außerdem noch — in der Figur nicht enthalten — eine Bürste trägt, welche kurz nach der in der Figur gezeichneten Kollektorkugelstellung mit diesen in vollständige Berührung tritt und die gänzliche Entladung der Kapazitätsflächen bewirkt, ein Umstand, der auch durch die Anbringung eines Polarisators erreicht werden kann, der kurz nach der Entladung in die Konduktoren, für einen Augenblick einen vollständigen Kurzschluß bez. Erdung der zwei Sektorengruppen herbeiführt.

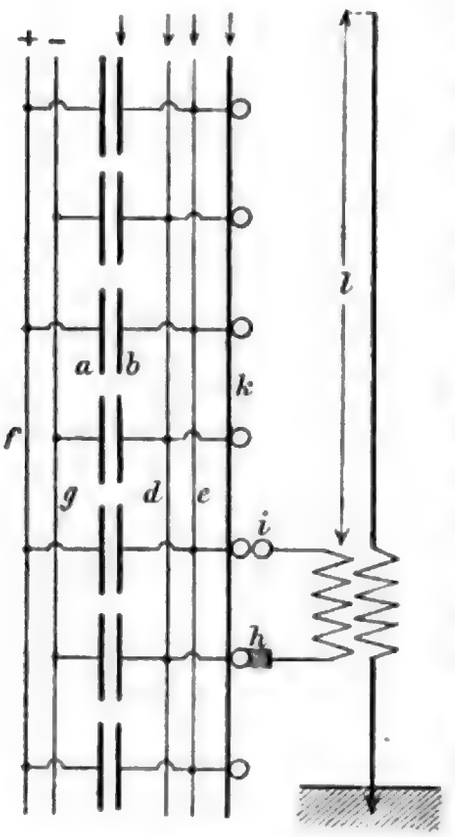


Fig. 6.

Nunmehr erhielt ich hierdurch gleichzeitig eine an der Maschine selbst angebrachte Funkenstrecke, die naturgemäß infolge der rotierenden Elektrodenkugeln eine sehr geringe Neigung zur Flammenbogenbildung zeigt und die leicht durch weitere Abrückung der Kugel *i* oder auch durch die Anbringung einer zweiten solchen Kugel an Stelle der zweiten Bürste *h* innerhalb genügend weiter Grenzen verändert werden kann.

Die Abstimmung des Schwingungskreises kann durch passende Wahl der Selbstinduktion, durch Aus- bez. Einschalten einer Anzahl von Scheiben der Kondensatormaschine, sowie durch Veränderung des Potentials der Erregerfelder variiert werden; auch die Wahl einer geeigneten Umdrehungszahl der Scheiben *b* bez. der eventuell entgegengesetzt rotierenden Scheiben *a* und damit der Frequenz ν der einzelnen Stromstöße bez. Pulsationen ist ohne weiteres möglich.

Bei der in der Fig. 6 gezeichneten Schaltung gehen diese einzelnen Entladungen stets von ein und derselben Seite aus; das ist natürlich nicht notwendig, vielmehr ist bei wechselnder Richtung auch der Kollektor *k* unnötig; alsdann schleifen die Bürsten ohne weiteres auf den rund ausgebildeten Schleifringen *d* und *e*. Der eine Schleifring *e* kann alsdann — zum Zwecke, auch hier die andernfalls erforderliche Funkenstrecke zu ersetzen —

Digitized by Google

in diesem Falle mit Kugeln besetzt werden, deren Anzahl mit derjenigen der Sektorenzahl der rotierenden Scheiben übereinstimmt, und die in nächster Nähe der Elektrodenkugel *i* vorbeirotieren; die richtige Einstellung dieser Kugel *i* sowohl in radialer wie auch besonders in tangentialer Richtung auf dem Umfange der Kugelreihen kann auch hier leicht durch probeweises Hin- und Herschieben derselben bis zur Erreichung der leicht erkennbaren größten Wirkung erreicht werden.

Betrachten wir zum Schluß nunmehr nochmal die Fig. 6, welche die wesentlichsten hier in Betracht kommenden Teile einer funkentelegraphischen Sendestation mit induktiver Erregung des Sendedrahtes *l* enthält, so bemerken wir, *daß in einer derartigen Station die abgestimmte Hochfrequenz-(Resonanz-) Kondensatormaschine erstens den Generator, sodann das Induktorium, drittens die Funkenstrecke und viertens auch die Kondensatoren mitsamt den erforderlichen Verbindungsleitungen der sonst gebräuchlichen Sendeeinrichtungen ersetzt.*

Da es nun — wie ich von Hrn. Grafen Arco gelegentlich einer Unterredung erfahren habe — bereits gelungen ist, mittels Masten von 10 m Höhe und verhältnismäßig kleinen Energiemengen auf ca. 50 km über Land zu telegraphieren, und die in der eingangs zitierten Abhandlung b) nach photographischen Aufnahmen wiedergegebene zweipolige Kondensatormaschine imstande ist, die erforderlichen Energiemengen bereits bei Handantrieb bequem zu liefern, so darf man wohl auch von der in dieser Abhandlung mitgeteilten mehrpoligen Kondensatormaschine sowie der „Resonanzkondensatormaschine" eine in mancher Hinsicht aussichtsreiche Zukunft auf dem Gebiete der Funkentelegraphie erwarten. Vornehmlich überall dort, wo die Herstellung möglichst kleiner, leichter und transportabler Sendestationen mit Fuß- oder Handantrieb — wie beispielsweise solcher für den Patrouillendienst im Kriege — angestrebt wird, dürfte sich die Kondensatormaschine einen Platz unter den modernen, bereits zu einer gewissen Vollkommenheit gebrachten Einrichtungen der praktischen Funkentelegraphie sichern.

(Eingegangen 15. Dezember 1904.)

7. *Über elektrische Doppelbrechung in Schwefelkohlenstoff bei niedrigem Potential; von Gustaf W. Elmén.*[1])

Wenn man Licht, das in einem Winkel von 45° zu den Kraftlinien polarisiert ist, zwischen zwei parallelen Elektroden durch gewisse Dielektrika hindurchgehen läßt, so werden diese doppeltbrechend. Die Phasendifferenz δ zwischen den beiden Lichtkomponenten — der zu den Kraftlinien senkrechten und der parallelen — ist, wie Kerr angegeben hat und wie andere Forscher es später bestätigt haben,

$$\delta = \pm \frac{B P^2 l}{a^2},$$

wo B die vom Dielektrikum abhängige elektro-optische Konstante, l die Länge und a die Entfernung zwischen den Plattenelektroden in Zentimetern ist; P ist die Potentialdifferenz zwischen den Elektroden in C.G.S.-Einheiten.

Aus den in vorliegender Untersuchung gewonnenen Daten scheint sich eine ausgesprochene Abweichung von diesem Gesetze für niedrige Potentiale zu ergeben. Wenn das Potential von ungefähr 200 Volt pro Millimeter Entfernung zwischen den Elektroden ausgehend verkleinert wurde, so war die Abnahme von δ langsamer als die Abnahme von P^2.

Bei der Bestimmung der elektro-optischen Konstante muß man entweder hohes Potential oder ein empfindliches Verfahren zur Messung von δ verwenden. Bei den Untersuchungen von Kerr[2]), Quincke[3]), Lemoine[4]) und Schmidt[5]) wurden hohe Potentiale angewandt. Die Phasendifferenz wurde mit Hilfe eines Babinetschen Kompensators gemessen und das Potential entweder durch eine statische Maschine oder einen

1) Aus dem Englischen übersetzt von A. Gradenwitz.

2) J. G. Kerr, Phil. Mag. (4) **50.** p. 446. 1875; (5) **8.** p. 85 u. 229. 1879; (5) **9.** p. 157. 1880; (5) **13.** p. 153 u. 248. 1882.

3) G. Quincke, Wied. Ann. **10.** p. 729. 1883.

4) J. Lemoine, Compt. rend. **122.** p. 835. 1896.

5) W. Schmidt, Ann. d. Phys. **7.** p. 142. 1902.

Digitized by Google

Induktionsapparat vermittelst eines Elektrometers geliefert. Die Differenzen zwischen den von verschiedenen Beobachtern für B gefundenen Werte und auch zwischen den einzelnen Werten eines und desselben Beobachters (z. B. bei CS_2, wo die Quinckeschen Werte um $^1/_5$ variieren) sind, wie Schmidt ausführt, wahrscheinlich auf die Schwierigkeit zurückzuführen, hohe Potentiale mit genügender Genauigkeit zu messen. Um diesen Fehler zu eliminieren, benutzte er zwei Sätze Elektroden auf derselben Drehungsachse wie das Lichtstrahlenbündel und rechtwinklig zueinander, so daß die Wirkung des einen Satzes durch die des anderen kompensiert wurde. Auf diese Weise erhält man jedoch nur relative Werte, und absolute Messungen können nur mit Hilfe einer anderen Methode erzielt werden.

Eine empfindliche Anordnung zur Bestimmung der Phasendifferenz ist in vorliegender Untersuchung zur Verwendung gekommen; an Stelle des Babinetschen Kompensators wurde nämlich ein elliptisches Halbschatten-Polarisationssystem benutzt.[1]) Mit diesem System ließen sich bei vorliegender Untersuchung Werte von $\delta = 0{,}0001\ \lambda$ beobachten. Bei den von mir ausgeführten Messungen war der niedrigste aufgezeichnete Wert $0{,}00025\ \lambda$. Hierdurch wurde das zur Verwendung geeignete Potential bis auf weniger als 100 Volt pro Millimeter Entfernung zwischen Elektroden von 47 cm Länge reduziert. Bei CS_2 war der kleinste von Quincke angegebene Wert bei derselben Elektrodenlänge über 3000 Volt pro Millimeter Entfernung. Das Potential wurde von einer Akkumulatorenbatterie von ungefähr 1400 Volt geliefert, und da das kleinste zur Verwendung kommende Potential weniger als 200 Volt betrug, so hatte der Verfasser zu seiner Verfügung ein siebenmal größeres Potentialintervall. Das Potential wurde vermittelst eines Voltmeters gemessen, den man vorher kalibriert hatte, so daß die möglichen Fehler bei den kleinsten Potentialen weniger als 1 Proz. betrugen.

Das Halbschattensystem bestand aus zwei dünnen Glimmerabteilungen. Die eine, der „empfindliche Streifen“ S (Fig. 1) befand sich neben dem Polarisations-Nicol N, bedeckte das halbe Feld und lag mit ihrer Hauptachse in einem Azimut

1) D. B. Brace, Phys. Rev. **18**. p. 70; **19**. p. 218. 1904.

von 45° zur Schwingungsebene des polarisierten Lichtes. Die Kante dieses Streifens war zu den Seiten der Elektroden parallel, so daß die verschwindende Linie parallel zur größten Dimension des Gesichtsfeldes wurde. Wenn Elektroden von größter Länge (127 cm) benutzt wurden, so lag dieser Streifen zwischen Kompensator und Analysator, da die Entfernung zu groß war, um gute Definierung zu ermöglichen. Die zweite Abteilung, der „Kompensator" *C* (Fig. 1) wurde neben dem Analysator-Nicol *N'* angebracht und bedeckte das ganze Feld. Diese Abteilung wurde auf einem Teilkreise mit einem Nonius montiert, der Ablesung auf Minuten gestattete. Die Lage des Streifens wurde mehrere Male verändert, so daß sich Ablesungen von

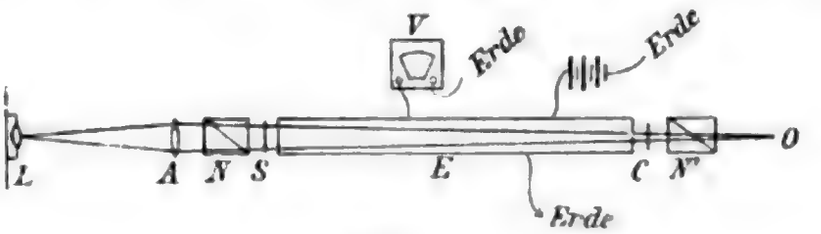


Fig. 1.

verschiedenen Teilen des Kreises erzielen ließen, womit etwaige Fehler des Apparates eliminiert wurden.

Ein Nernstscher Glühkörper von 48 Kerzen, 1 cm Länge und 1 mm Durchmesser wurde zuerst als Lichtquelle *L* (Fig. 1) benutzt. Später wurden Beobachtungen mit Sonnenlicht ausgeführt, welches durch ein Spektroskop hindurchgesandt wurde; Beobachtungen erfolgten bei Rot (620 $\mu\mu$), Grün (540 $\mu\mu$) und Blau (490 $\mu\mu$). Vermittelst einer Kondensatorlinse *A* (Fig. 1) wurde das Licht durch den Polarisations-Nicol, den empfindlichen Streifen, die Flüssigkeit zwischen den Plattenelektroden *E* (Fig. 1), durch den Kompensator und Analysator, und von dort aus nach einem Brennpunkt *O* innerhalb des Auges des Beobachters gesandt. Bei Benutzung von Sonnenlicht genügte die Lichtstärke dazu, die Verwendung eines Fernrohres von kurzer Brennweite mit geringer Vergrößerung zu gestatten, welches neben dem Analysator angebracht wurde. Die eine der Elektroden wurde geerdet und die andere mit der Batterie verbunden. *V* ist ein zwischen den Elektroden eingeschaltetes Voltmeter.

Digitized by Google

Ein in der Flüssigkeit angebrachtes Thermometer wurde vor und nach den Beobachtungen abgelesen; die Messungen erfolgten bei Zimmertemperatur.

Die Ordnung des Kompensators wurde durch Vergleichen desselben mit einer Viertelwellenplatte gefunden. Der Kompensator wurde auf Gleichheit eingestellt und die Viertelwellenplatte im Felde so angebracht, daß sie keine Wirkung hervorrief. Der Kompensator wurde nun um einen Winkel von 5 bis 10° gedreht, und die Viertelwellenplatte erfuhr gleichfalls eine Drehung, bis die Intensität der beiden Feldhälften wieder dieselbe war. Wenn $N'\,\Theta'$ und $N\,\Theta$ bez. die Ordnung und die Gradzahl des Winkels bedeuten, um den die beiden Platten gedreht werden, so erhält man

$$N'\,\Theta = N\,\Theta' \text{ [1]},$$

oder

$$N = \frac{N'\,\Theta}{\Theta'}. \tag{4}$$

Wenn man so die Ordnung des Kompensators für eine gewisse Wellenlänge festgestellt hat, findet man die Ordnung für irgendwelche andere Wellenlängen vermittelst der differentialen Dispersionskurve von Glimmer.[2])

Die Wellenlänge, bei der die Viertelwellenplatte eine Verzögerung von $\lambda/4$ hervorrief, wurde folgendermaßen bestimmt: Ein in einem Winkel von 45° zur Hauptachse der Platte

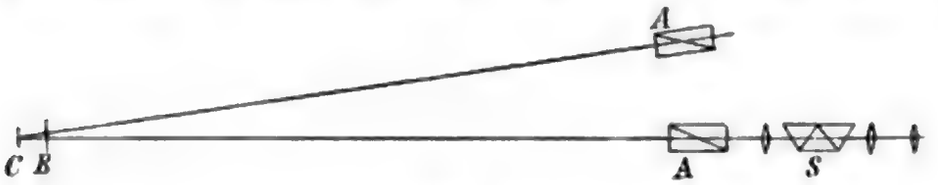


Fig. 2.

polarisierter Sonnenstrahl wurde zweimal durch die Platte und hierauf durch einen zweiten Nicol gesandt, dessen Ebene zum Polarisator parallel war. Der Strahl wurde vermittelst eines Spektroskops analysiert. Das Spektrum enthielt einen schwarzen Streifen, welcher einer Verzögerung von einer halben Wellenlänge entsprach. Wie man feststellte, entsprach die

1) D. B. Brace, Phys. Rev. **18**. p. 73. 1904.
2) E. J. Rendtorff, Phil. Mag. (6) **1**. p. 545. 1901.

benutzte Platte einem Werte von $\lambda = 560\ \mu\mu$. In Fig. 2 sind A und A' die beiden Nicols, B die Viertelwellenplatte, C ein an der Vorderfläche versilberter Spiegel, und F das Spektroskop.

Beim Anstellen von Beobachtungen wurde der „Kompensator" auf Gleichheit eingestellt und hierauf die Plattenelektroden geladen und der Kompensator gedreht, bis wieder Gleichheit erzielt wurde. Wenn dann Θ den Winkel bedeutet, über den der Kompensator gedreht wurde, und N die Ordnung des Kompensators, so ist

$$\delta = \frac{4\,N\,\Theta}{180^\circ} = \frac{N\,\Theta}{45^\circ}, \tag{2}$$

wenn Θ klein ist, und nach (1)

$$\frac{N\,\Theta}{45^\circ} = \pm\,\frac{B\,P^2\,l}{a^2}. \tag{3}$$

Bei demselben Potential waren die Einstellungen des Glimmerkompensators bei allen benutzten Farben annähernd dieselben, woraus hervorging, daß bei den kleinen erzeugten Phasendifferenzen die elektrische differentiale Doppelbrechung bei CS_2 annähernd dieselbe ist wie die differentiale Doppelbrechung von Glimmer.

Es wurden Plattenelektroden von zwei verschiedenen Längen benutzt. Die ersten bestanden aus nickelplattierten Messingstreifen von 37 cm Länge und 1,5 cm Breite. Sie standen mit den nach der Erde führenden Drähten und der Batterie durch zwei Stäbe in Verbindung, welche in die Platten eingeschraubt waren und durch Glasröhren von 5 cm Länge gingen, welche an der Seite des Rohres angekittet waren. Kleine Glasstreifen wurden zwischen ihnen an den Kanten in Zwischenräumen angebracht und mit Fischleim festgehalten. Die Elektroden wurden in einer Röhre von 2,5 cm Durchmesser angebracht; sie ragten über beide Enden um 1 cm hinaus. An den Enden der Röhre waren Glasquadrate befestigt, in die Öffnungen von 1 cm Durchmesser gebohrt waren, und die hierauf mit dünnen Deckgläsern bedeckt wurden. Diese Deckgläser wurden, nachdem sie angekittet waren, auf Doppelbrechung untersucht, da es in verschiedenen Fällen vorkam, daß durch das Trocknen des Fischleims so viel Spannung im Glase erzeugt wurde, daß diese beobachtet werden konnte.

Digitized by Google

Ich hatte ziemliche Schwierigkeit damit, vollkommen parallele Metallstreifen für die größeren Elektroden von 127 cm Länge zu erzielen, so daß ich an ihrer Stelle Spiegelglasstreifen benutzte. Eine dicke Lage Silber wurde auf der einen Seite jeder einzelnen Platte angebracht; die Versilberung wurde an den gegenüberliegenden Enden hinübergezogen, wo mit Hilfe eines Paares Messingklemmen, die auch zum Festhalten der Platten dienten, Kontakt erzielt wurde. Kupferdrähte wurden an diese Klemmen gelötet und gingen durch Öffnungen hindurch, die in den Endplatten der Röhre angebracht waren. Die Elektroden wurden ebenso wie vorher voneinander getrennt; sie ruhten ohne Träger in der Röhre mit der Flüssig-

Fig. 3.

keit. Fig. 3 stellt eine senkrechte Ansicht und Aufsicht der Elektroden dar. Die Bildung von Ag_2S erfolgte, wenn die Elektroden mit CS_2 in Kontakt waren, nur langsam; sie ließen sich eine Zeitlang ohne erneute Versilberung benutzen.

Die zur Verwendung kommende Flüssigkeit war CS_2. Das gewöhnliche käufliche CS_2 enthielt, wie ich feststellte, eine große Anzahl kleiner Teilchen, welche zwischen den Elektroden vibrierten, wenn dieselben geladen wurden, so daß man große Schwierigkeit hatte, zwischen ihnen eine hohe Potentialdifferenz zu erhalten. Ich fand es daher für notwendig, die Flüssigkeit durch Filtrieren zu klären; als Filter diente eine im Hals einer Glasflasche vermittelst Kitt befestigte poröse Schale. Unmittelbar unterhalb des Halses befand sich in der Flasche eine Öffnung, in die eine Glasröhre eingekittet wurde. Diese Röhre stand mit einer Luftpumpe in Verbindung, und auf diese Weise wurde die Flüssigkeit durch die poröse Schale hindurchgetrieben. Durch das Filtrieren von CS_2 erfuhr jedoch die elektro-optische Konstante der Flüssigkeit anscheinend keine merkliche Veränderung. Tab. 1 gibt an, auf welche Weise die einzelnen aufgezeichneten Werte von B in den folgenden Tabellen erzielt wurden. Bei Potentialdifferenzen unterhalb 200 Volt pro Millimeter Entfernung zwischen den

Elektroden ist jeder Wert von B das Mittel von 20 und nicht von 9 Beobachtungen. Tab. 2 und 3 gibt Mittelwerte an, die man bei Messingelektroden für $a = 0{,}2545$ und $a = 0{,}184$ cm erhielt. Tab. 4 gibt die Werte, die ich mit versilberten Elektroden beobachtete. Die Werte der drei Serien zeigen untereinander recht gute Übereinstimmung. Tab. 5 gibt Werte an,

Tabelle 1.

$l = 47$ cm, $a = 0{,}2545$ cm.

Temp.	Volt	Kompensatorablesung bei eingeschaltetem Potential	Kompensatorablesung bei ausgeschaltetem Potential	$B \times 10^{-7}$
19° C.	1360	354° 17′	6° 13′	
		354 88	6 18	
		354 15	6 5	
		354 82	6 16	
		354 16	6	
		354 19	5 54	
		354 15	5 58	
		354 17	5 51	
20° C.		354 24	6 6	
	Mittelwert	354° 22,5′	6° 4,5′	
		Drehung = 11° 42′		4,05

Tabelle 2.

$l = 47$ cm, $\lambda = 560\ \mu\mu$, $a = 0{,}2545$ cm.

Temp.	Volt	0°	$B \times 10^{-7}$	Temp.	Volt	0°	$B \times 10^{-7}$
23,5° C.	1389	11,66°	3,88	20° C.	357	1,1°	5,53
19,5	1360	11,68	4,05	19	324	0,74	4,52
18,5	1345	11,6	4,11	20	324	0,84	5,13
20	1043	6,77	3,94	19,5	283	0,76	6,04
19	995	6,28	4,07	24	252	0,65	6,77
20	880	4,74	3,94	22	252	0,68	6,56
21	720	3,16	3,92	22	247	0,62	6,51
22	649	2,58	3,93	19,5	244	0,77	8,29
19	556	2,16	4,53	19	243	0,53	5,88
22	531	1,8	4,09				

Digitized by Google

Tabelle 3.

$l = 47$ cm, $\lambda = 560\ \mu\mu$, $a = 0{,}184$ cm.

Temp.	Volt	0^0	$B \times 10^{-7}$
23° C.	876	8,7 °	3,78
25	861	8,24	3,71
23	418	2	3,82
25	242	0,74	4,22
23	193	0,58	5,19
25	191	0,53	4,56
25	191	0,46	4,23

Tabelle 4.

$l = 127$ cm, $\lambda = 560\ \mu\mu$, $a = 0{,}656$ cm.

Temp.	Volt	0^0	$B \times 10^{-7}$
19° C.	1364	4,84°	4,08
20	1355	4,88	4,17
20	1334	4,38	3,85
20,5	1328	4,27	3,84
18	1314	4,53	4,11
20	1017	2,8	4,25
20	1017	2,87	4,35
19,5	1040	2,9	4,17

Tabelle 5.

$l = 47$ cm, $a = 0{,}184$ cm.

λ in $\mu\mu$	Temperatur	Volt	Θ	$B \times 10^{-7}$
620	23°	807	7,6 °	3,00
	23	525	3,1	2,93
	23	240	0,73	3,17
	23	190	0,6	4,32
540	23	997	11,75	4,13
	23	841	8,5	4,16
	23	543	3,4	4,20
	23	242	0,78	4,88
	23	191	0,6	5,96
490	23	955	11,5	5,51
	23	670	5,38	5,64
	26	387	1,67	5,23
	26	250	0,66	5,33
	26	190	0,5	6,39

Digitized by Google

die ich bei verschiedenen Farben erzielte. Bei demselben Wert von C und bei verschiedenen Wellenlängen bleibt Null annähernd gleich, und bei der Berechnung des Wertes von B war es nur notwendig, den aus Gleichung (3) erhaltenen Wert von B mit dem Ordnungsverhältnis des Kompensators zu multiplizieren ($N = 1 : 43{,}8$); dasselbe wurde vermittelst der Viertelwellenplatte für den betreffenden Wert von λ bestimmt, welcher im vorliegenden Falle 560 $\mu\mu$ betrug, während die Ordnung bei allen anderen zur Verwendung kommenden Farben durch

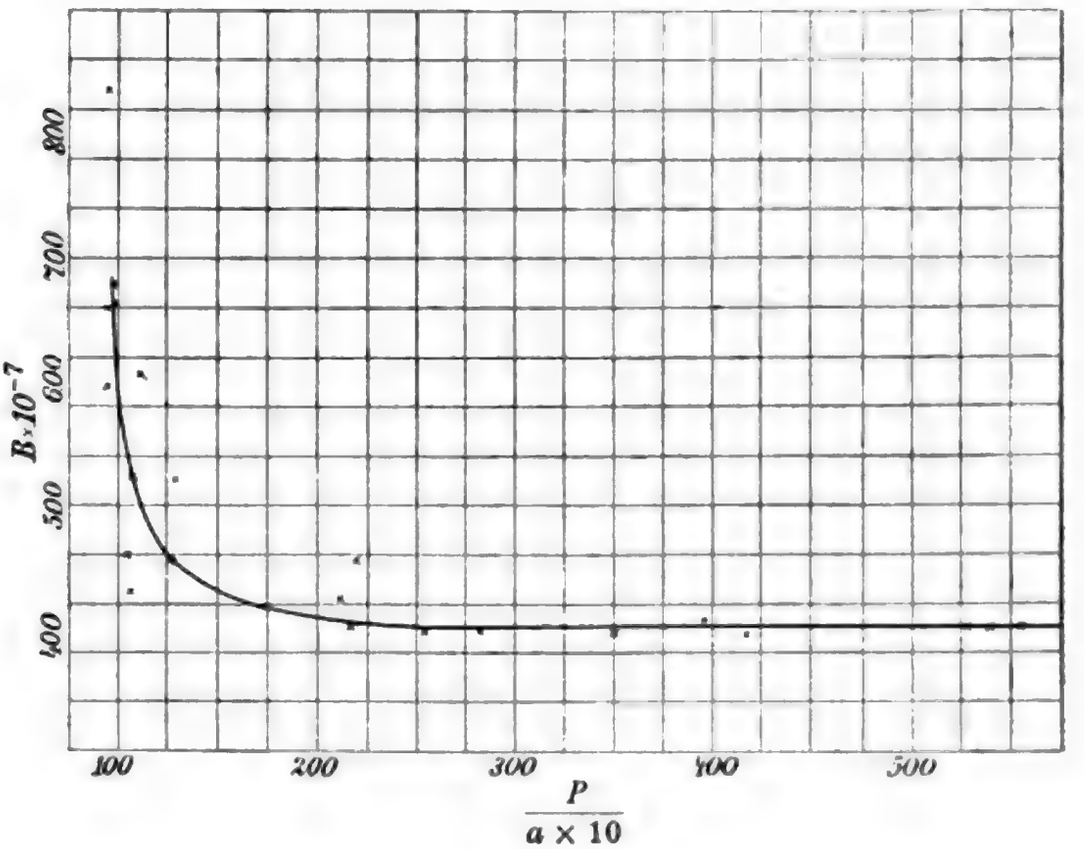


Fig. 4.

Interpolieren nach der von Rendtorff erzielten Kurve erhalten wurden.

In Fig. 4 sind die Werte von $B \times 10^{-7}$ als Ordinaten und $P/a \times 10$ als Abszissen aufgetragen. Die Kurve ist bis 200 Volt pro Millimeter Entfernung eine annähernd gerade Linie; dann dreht sie sich und scheint zu den Ordinaten fast asymptotisch zu verlaufen. Beim Feststellen dieser niedrigen Werte waren die Beobachtungsfehler natürlich in Anbetracht der Kleinheit des Effektes bedeutend, und zunächst dachte ich, daß die erhebliche Abweichung von dem Gesetz von irgendeinem syste-

Digitized by Google

matischen Fehler herrührte. Um derartige etwaige Fehler zu eliminieren, nahm ich den Apparat auseinander und setzte ihn unter anderen Verhältnissen wieder zusammen, konnte jedoch auf diese Weise keinen Unterschied in den für B erzielten Werten finden.[1])

Zwischen B, der vermittelst der Doppelbrechung bestimmten elektrischen Polarisationskonstante in CS_2, und der Permeabilität μ, die man mit Hilfe der magnetischen Induktion findet, besteht große Ähnlichkeit, so daß man auf den Gedanken kommt, daß die Doppelbrechung in Flüssigkeiten, die unter elektrischer Spannung stehen, auf Rechnung eines Polarisationszustandes zu setzen sein könnte, der seiner Natur nach dem in einer magnetischen Substanz im Polarisationszustande ähnelt.

Zum Schlusse möchte ich Hrn. Prof. Brace für seine wertvollen Anregungen, durch die vorliegende Untersuchung ermöglicht wurde, meinen besten Dank aussprechen.

Lincoln (Nebraska), Physik. Laborat. d. Univ.

1) Man könnte die Ansicht aussprechen, daß die Ablesungen des Voltmeters nicht den wahren Potentialabfall innerhalb der Flüssigkeit geben, da möglicherweise an den Elektroden ähnlich wie in Elektrolyten eine Polarisation stattfindet, die bei Verwendung von niedrigen Potentialen zum Ausdruck kommen könnte. Dies könnte man durch Variieren des Elektrodenabstandes und Vergleichen der Beobachtungen bei demselben Potentialabfall bestimmen. Diese Schlußfolgerung scheint durch die Daten der Tab. 2 und 3 nicht bestätigt zu werden, wo a bez. = 0,2545 und 0,184 cm.

(Eingegangen 26. November 1904).

8. *Über Emissionsspektra von Metallen im elektrischen Ofen; von A. S. King.*

Spektroskopische Untersuchungen am elektrischen Bogen und Funken haben es sehr wahrscheinlich gemacht, daß die auftretenden Spektrallinien in hohem Grade von den Bedingungen abhängen, welchen der den leuchtenden Dampf durchfließende elektrische Strom gerade unterworfen ist. So finden sich in den Funkenspektren vieler Metalle Linien, welche niemals im Bogen auftreten, und deren Intensität leicht durch kleine Unterschiede der Funkenentladung verändert wird. Auch im Bogen rühren viele Änderungen des Spektrums wahrscheinlich von veränderten Bedingungen ab, unter denen der Bogen brennt. Freilich sind unsere Kenntnisse über das eigentliche Wesen dieser elektrischen Einflüsse wenig vorgeschritten; eindeutige Versuche scheinen fast unmöglich, da die Änderung einer Bedingung gleichzeitig zahlreiche andere in unbekanntem Grade beeinflußt.

Offenbar würde die Erzeugung von Emissionsspektren unter Ausschluß jeder elektrischen Wirkung uns sehr fördern; aber dabei müßte eine Temperatur erreicht werden, welche nicht weit unterhalb der des Bogen liegt; sonst würden nur wenige Linien sichtbar werden, wie etwa in den Flammenspektren. Versuche zur Erzeugung von Spektren in Röhren, welche in Öfen erhitzt wurden, sind schon früh gemacht worden, aber die erste wirklich erfolgreiche Methode wurde von Liveing und Dewar[1]) eingeführt; sie benutzten sie bei ihren Untersuchungen über die Umkehrbarkeit der Spektrallinien und fanden dabei, daß zahlreiche helle Linien auftreten. Dasselbe Prinzip eines elektrischen Ofens ist auch bei den Untersuchungen verwandt worden, welche im folgenden beschrieben werden sollen: man bildet einen Bogen zwischen einem vertikalen Kohlestabe und einer horizontalen ausgebohrten Kohle, welche das zu verflüchtigende Metall ent-

1) G. D. Liveing and J. Dewar, Proc. Roy. Soc. **34.** p. 119. 1882.

Digitized by Google

hält. Das Kohlerohr wird gerade über dem Bogen sehr heiß und das Spektrum des Dampfes tritt auf. Die Beobachtungen und Photographien von Liveing und Dewar bewiesen die Brauchbarkeit der Methode, aber sonst scheint sie nicht weiter benutzt worden zu sein, ist jedenfalls keine allgemein gebrauchte Methode geworden, um den Temperatursprung zwischen Flamme und Bogen zu überbrücken.

Die nächsten Arbeiten in dieser Richtung knüpfen sich an die Frage, ob Spektra durch hohe Temperatur allein hervorgebracht werden können. Die Arbeit Pringsheims[1]) im erhitzten Porzellanrohr und die darauf bezüglichen Experimente Paschens[2]) sind ausführlich von Kayser[3]) besprochen worden; ihr Hauptthema ist die wichtige Frage, ob es möglich ist, alle chemischen Wirkungen auszuschließen, welche Lumineszenz hervorrufen können; aber die erreichten Temperaturen liegen weit unter der des elektrischen Bogens.

Bei dieser Sachlage unternahm ich es auf den Vorschlag von Prof. Kayser zu versuchen, ob man mit Hilfe eines elektrisch erhitzten Rohres soweit wie möglich nur durch Wärme Emissionsspektra erzeugen könne. Nachdem ich einen praktischen Ofen gebaut hatte, wurden die Versuche, deren Resultate hier beschrieben werden sollen, mit der ursprünglichen rohen Form des Ofens durchgeführt, da es mir nur darauf ankam, die Brauchbarkeit der Methode zu zeigen. Verbesserungen des Ofens sollen bei einer späteren Reihe von Versuchen eingeführt werden.

Während ich mit dem Abschluß der Resultate für die Veröffentlichung beschäftigt war, erschien eine Abhandlung von Nasini und Anderlini[4]), welche den gleichen Zweck verfolgt und auch in einem elektrischen Ofen durchgeführt wurde. Die Beschreibung desselben ist aber nicht ausführlich genug, daß man erkennen könnte, wie weit er dem meinigen ähnelt. Ihr Hauptversuch bestand darin, daß sie in einem

---

1) E. Pringsheim, Wied. Ann. **45.** p. 428—459. 1892.

2) F. Paschen, Wied. Ann. **50.** p. 409—443. 1893; **51.** p. 1—39. 1894; **52.** p. 209—237. 1894.

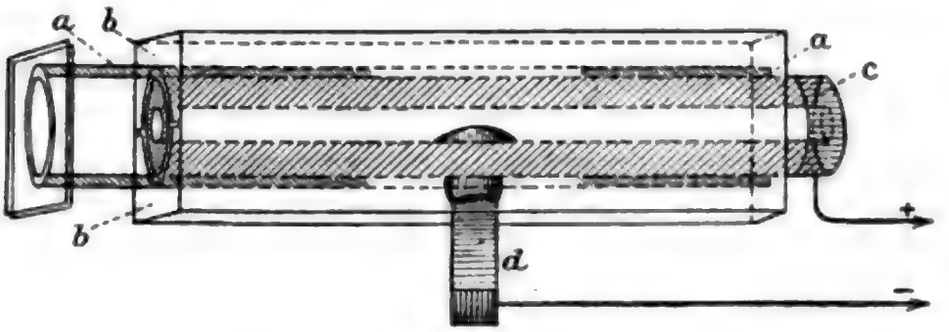
3) H. Kayser, Handbuch der Spektr. **2.** p. 150—157.

4) R. Nasini e F. Anderlini, Rendic. acc. dei Lincei (5) **13.** p. 59—66. 1904.

Graphitrohr Mg verdampften, den Sauerstoff verbrauchten, und ein Spektrum des N (?) durch Wärme allein erhielten. Mein Resultat mit Mg, der einzige ihrer Arbeit entsprechende Versuch, soll nachher angegeben werden.

Apparat.

Bei meinen Versuchen wurden zwei Formen von Öfen benutzt; da aber fast alle Versuche mit der einen Form erhalten wurden, soll sie zuerst beschrieben werden. Dies war eine Modifikation des von Liveing und Dewar gebrauchten Ofens, mit den einfachsten Mitteln hergestellt; die Figur zeigt die Einrichtung im Querschnitt: zwei Kohlenstäbe *b b* eines Bunsenschen Elementes wurden an der Seite so ausgehöhlt,



daß sie zusammengelegt einen zylindrischen Raum von etwa 2,5 cm frei ließen. Eine gewöhnliche Dochtkohle *c* von 1,6 cm Durchmesser wurde mit einer Bohrung von 0,5 cm versehen und in jenen Hohlraum zwischen den Kohleblöcken eingeschoben, von ihnen isoliert durch zwei Asbeströhren, *a a*, die von beiden Enden etwa 5 cm hineinragten, die Mitte des Kohlerohres aber frei ließen. Durch die Mitte des unteren Kohleblockes war ein Loch gebohrt, durch welches ein Kohlestab *d* von 12 mm gesteckt wurde. Kupferleitungen verbanden die Enden der vertikalen und horizontalen Kohle mit Quecksilbernäpfen, welche mit den Enden eines Dynamostromes von 220 Volt verbunden waren. Das Kohlerohr bildete den positiven Pol. Ein Heben der vertikalen Kohle entzündete den Bogen zwischen ihr und der Außenseite des horizontalen Rohres. Da ein zu schnelles Erhitzen das Rohr leicht springen läßt, mußte man mit einem Strom von nur 2 oder 3 Amp. beginnen und ihn allmählich steigern. Dieser Haupt-

Digitized by Google

teil des Apparates wurde noch von weiteren Batteriekohlen umgeben, welche dazu dienten, den Wärmeverlust zu schwächen und die Oxydation der inneren Kohlenblöcke zu verzögern, da sie schnell rotglühend werden.

Diese einfache Form des Ofens erwies sich sehr dauerhaft und brauchbar; ein Bogen mit 30 Amp. ließ sich leicht erhalten, und der Ofen konnte einen Monat lang täglich gebrannt werden ohne Erneuerung der Kohleblöcke. Da das Kohlerohr den positiven Pol bildete, wurde es sehr heiß und brannte schließlich durch; es hielt aber den stärksten Strom eine halbe Stunde aus, einen von 15—20 Amp. weit länger. Das Metall oder Salz, dessen Spektrum man untersuchen wollte, wurde in das Rohr direkt über den Bogen gelegt, und weitere Mengen konnten mit einem dünnen Kohlestab hineingeschoben werden. Das Spektrum ließ sich mit dem Auge oder photographisch durch das andere Ende des Rohres beobachten. Wenn nicht die Bildung undurchsichtiger Dämpfe in großer Menge eine Offnung erforderte, konnte das Rohr nahezu luftdicht abgeschlossen werden, indem man die Asbestisolationen weiter herausragen ließ, und das eine Ende durch ein Quarzfenster, das andere durch einen Asbestpfropf verschloß. Wir haben damit einen Apparat, in welchem die zu verdampfende Substanz sich im positiven Pol eines starken Bogens befindet, nur 5 mm von diesem entfernt. Die Innenseite des Rohres wurde auf eine Länge von etwa 5 cm weißglühend, und man erhielt starke Emissionsspektra sowohl von der Kohle und ihren Verunreinigungen als auch von vielen eingeführten Metallen und Salzen.

Nach einigen vorläufigen Beobachtungen mit dem Auge wurden diese Spektra ausschließlich photographisch untersucht, zuerst mit einem Prismenspektrograph, dessen eines Glasprisma kleine Dispersion, aber sehr lichtstarke Spektra gab, später so oft wie möglich mit einem Rowlandschen Konkavgitter von 1 m Radius, welches natürlich viel längere Expositionen erforderte.

Wegen der Enge des Kohlerohres erschien ein kontinuierliches Spektrum von seinen weißglühenden Wänden; aber es störte wenig, selbst schwache Linien waren deutlich sichtbar. Um es soviel wie möglich zu beseitigen, wurde mit einer

Digitized by Google

Quarzlinse ein scharfes Bild auf dem Spalt entworfen, welches so groß war, daß der von den glühenden Wänden erzeugte Ring außerhalb des Spaltes fiel. Dadurch verlor man zwar etwas an Intensität, aber der kontinuierliche Grund wurde namentlich bei den Gitteraufnahmen sehr geschwächt.

Zur Erkennung der Linien und zum Vergleich mit dem Bogenspektrum wurde meist ein Bogenspektrum daneben photographiert. Dazu wurde ein Bogen, welcher das untersuchte Metall enthielt, hinter das Kohlerohr gesetzt, so daß seine Strahlen durch den nicht benutzten Ofen gingen, bevor sie auf den Spalt fielen.

Wahrscheinliche Temperatur des Ofens.

Um eine Vorstellung von der Temperatur im Ofen zu erhalten, wurden Schmelzversuche gemacht und eine Messung der Strahlung mit Thermosäule. Bei dem schwachen Strom von 15 Amp. schmolzen kleine Quarzstücke, die hineingebracht wurden; bei Steigerung auf 25 Amp. schmolzen sie nicht nur, sondern verdampften und bildeten einen dicken weißen Überzug der Wände, in dem sich kleine Quarzkügelchen fanden. Da dieser Versuch aber keinen Begriff von der erreichten Temperatur gibt, wurde die Lage des Strahlungsmaximums im Spektrum aufgesucht. Hr. Pflüger war so freundlich, diese Messung für mich mit seinem Fluoritapparat und Thermosäule auszuführen. Man kann so natürlich nur einen Mittelwert der Temperatur erhalten, nicht die des Bodens, auf welchem die verdampfenden Körper liegen. Um dieser Temperatur möglichst nahe zu kommen, war bei Kohle nur bis zu dem Punkt über dem Bogen ausgebohrt, und es wurde so die direkte Strahlung der Kohle gemessen. Da aber die Temperatur sehr schnell mit der Entfernung vom Bogen abnimmt, ist die gemessene Temperatur jedenfalls zu niedrig. Das Maximum der Strahlung lag zwischen 1,6 und 1,5 μ, nähert sich mit der Brenndauer letzterem Werte. Reduziert man auf das normale Spektrum, betrachtet die Strahlung als die eines schwarzen Körpers und rechnet nach Wiens Formel, so ergibt sich eine Temperatur von etwa 2000° abs. Aber diese Zahl ist aus mehreren Gründen als untere Grenze zu betrachten: 1. Das Zimmer, in welchem diese Messung aus-

Digitized by Google

geführt werden mußte, hatte keine Leitungen, die dick genug gewesen wären, den starken Strom längere Zeit auszuhalten; während der möglichen Beobachtungsdauer wanderte das Maximum nach kürzeren Wellen. 2. Die Rechnung betrachtet den Ofen als schwarzen Körper, was wegen der vorderen Öffnung nur teilweise der Fall ist. 3. Quarz verdampft. — So scheint die Annahme richtig, daß die Temperatur des Bodens des Rohres etwa 2500° abs. gewesen sei.

Versuche mit einem Widerstandsofen.

Wie schon bemerkt, habe ich einen Ofen von anderer Form so weit geprüft, um seine Brauchbarkeit zu erkennen. Er wurde durch ein Kohlerohr gebildet, das durch einen starken durchfließenden Strom erhitzt wurde. Ein Graphitrohr, 20 cm lang, 1 cm im Lichten, wurde an den Enden elektrolytisch verkupfert und horizontal gelegt, wobei die Enden auf Kupferträgern ruhten, welche zu Quecksilbernäpfen und den Enden des Dynamostromes führten. Um die Oxydation des erhitzten Rohres zu vermeiden, war das Rohr und seine Träger in einem Kasten ganz mit Asbestpulver umgeben. Um den Einblick in das Rohr zu ermöglichen, war das Kohlerohr an einem Ende durch ein Asbestrohr verlängert, welches aus dem Kasten herausragte und durch ein Quarzfenster verschlossen war.

Die zu meiner Verfügung stehenden Rohre hatten so kleinen Widerstand, daß der vorhandene Strom von 50 bis 60 Amp. nicht ausreichte, um sie sehr hoch zu erhitzen. Erst wenn sie durch Oxydation dünner geworden waren, trat hohe Temperatur ein, aber dann verbrannten sie auch meist nach kurzer Zeit. Die Hauptbeobachtungen mit diesem Ofen betrafen Ca; die Veränderungen in dessen Spektrum sollen nachher besprochen werden. Als ein Mittel, um eine dicke Schicht gleichförmig erhitzten Dampfes zu erhalten, ist diese Form des Ofens der ersten überlegen, und die Spektra erscheinen leicht, sobald die Kohle weißglühend ist; auch daß man durch größeren Durchmesser das kontinuierliche Spektrum schwach machen kann, ist ein Vorteil.

Da aber die Mittel nicht vorhanden waren, den Widerstandsofen richtig auszunutzen, so habe ich mich hauptsächlich

in dieser Arbeit mit dem Ofen beschäftigt, der von außen durch den Bogen erhitzt wird. Es sollen nun die Spektra der untersuchten Elemente und die erhaltenen Resultate im einzelnen angegeben werden.

Cäsium.

Drei Paare der Hauptserie von Cäsium erschienen sehr leicht, wenn das Sulfat ins Rohr gebracht wurde; daher wurde an ihnen genauer der Einfluß der Temperatur auf die Intensität studiert und zahlreiche Photographien gemacht, bei welchen der Ofen durch schwache oder starke Ströme verschieden erhitzt war.

Die Photographien zeigen deutlich, daß mit steigender Temperatur die Serienlinien von kürzerer Wellenlänge relativ stärker werden, d. h. das Strahlungsmaximum dieses Dampfes verschiebt sich nach Ultraviolett. Mit einem Bogen von 15 Amp. gab der Prismenspektrograph die Paare 4593, 4555 und 3889, 3877, das letztere viel schwächer. Von dem dritten Paar, 3617, 3612 war keine Spur sichtbar. Mit einem Strom von 25 Amp. war das zweite Paar fast so stark als das erste, ohne daß dies überexponiert gewesen wäre, und das dritte Paar war schwach sichtbar. Ich ging nun auf 15 Amp. zurück, während der Ofen noch von den benutzten 25 Amp. heiß war, und erhielt eine Aufnahme, in welcher das dritte Paar unsichtbar war, der Unterschied zwischen den beiden ersten Paaren aber viel geringer, als bei der ersten Aufnahme mit derselben Stromstärke. Nachdem weitere Photographien dies Resultat bestätigt hatten, wurde versucht, auch mit dem Gitter solche Aufnahmen zu erhalten. Es waren zwar viel größere Expositionszeiten nötig, und die Intensität fiel nach dem Ultraviolett hin viel schneller ab, als beim Prisma, aber die Erscheinung ist deutlich sichtbar. Bei Aufnahmen mit 15 und 25 Amp. ist in beiden das erste Paar von fast genau derselben Intensität; sie sind nicht überexponiert, da eine andere Aufnahme mit längerer Expositionszeit sie um etwa 50 Proz. stärker gab. Das zweite Paar ist reichlich doppelt so stark bei 25 Amp., wie bei 15. Das dritte Paar kann nur auf der Aufnahme mit 25 Amp. gesehen werden.

Danach muß man schließen, daß ein glühender Dampf

Digitized by Google

dem Strahlungsgesetz der festen Körper folgt in betreff der Verschiebung des Maximums, oder wenigstens die Teilchen, welche diese Serie geben.

Anwendung auf die relative Temperatur von Bogen und Funken.

Nach Photographien, die ich bei einer früheren Untersuchung gemacht hatte, und anderen, welche mir Hr. Konen freundlichst zur Verfügung stellte, habe ich für einige Elemente, die Serien enthalten, eine Vergleichung über den Abfall der Intensitäten in den Serien nach Ultraviolett im Bogen und Funken angestellt. Bei manchen Elementen ist es ganz deutlich, daß im Funken die Intensität der Serien nach kurzen Wellenlängen hin viel schneller abfällt, als im Bogen. Bei K und Na ist dies sichtbar bei der ersten und zweiten Nebenserie, bei Cu ist es sehr deutlich für die erste Nebenserie; der Unterschied zwischen den beiden ersten Paaren ist im Funken sehr viel größer, und es ist bekannt, daß das dritte Paar, 3688, 3654, im Funken überhaupt nicht mehr erscheint. Bei Ca ist die gleiche Erscheinung deutlich bei den Triplets der ersten Nebenserie; sie ist auch vorhanden, aber schwach, bei der ersten Nebenserie von Mg. Bei den Spektren von Cd, Zn, Hg, Al war ich nicht imstande einen Unterschied dieser Art zu sehen, der Abfall schien vielmehr der gleiche für Bogen und Funken zu sein, und die erste Nebenserie von Li schien sich sogar entgegengesetzt zu verhalten, obgleich die Unsicherheit, ob diese Linien doppelt oder umgekehrt sind, eine Entscheidung schwierig macht.

Die Lage des Maximums im Funkenspektrum nach längeren Wellen und das Verhalten der Cs-Serie bei verschiedenen Temperaturen würde zunächst den Schluß nahe legen, daß die Temperatur des Funkens niedriger sei als die des Bogens. Das steht zwar im Widerspruch zu der gewöhnlichen Annahme, aber man kann nicht bestreiten, daß die meisten Eigenschaften des Funkens, welche gewöhnlich als Beweis für die hohe Temperatur angeführt werden, wie die große Helligkeit bei dem kleinen Volumen, der Reichtum an ultravioletten Linien etc. auch aus der heftigeren elektrischen Wirkung gefolgert werden können. Aber die neueren Ansichten deuten darauf hin, daß im Funken etwas so anderes

als thermische Strahlung vorliegt, daß wir das Wort „Temperatur" für Funken und Bogen nicht in demselben Sinne anwenden dürfen. Der stärkere Abfall der Serienlinien im Funken nach kurzen Wellenlängen genügt nicht, um die entgegenstehenden Gründe zu widerlegen; erstlich ist die Erscheinung nicht so allgemein, wie wir erwarten müßten, und zweitens ist es denkbar, daß die Funkenentladung das schwingende Teilchen so beeinflussen kann, daß eine Verschiebung entsteht. Wenn das richtig sein sollte, so bleibt es aber doch sehr merkwürdig, daß eine stärkere Funkenentladung in derselben Richtung wirkt, wie niedrigere Temperatur, daß beide das Maximum nach Rot verschieben. Bei akustischen Erscheinungen sind allerdings auch Fälle bekannt, in denen stärkere Anregung die ersten Glieder der Tonreihe verstärkt.

Calcium.

1. Beobachtung der stärkeren Linien mit dem Auge.

a) Mit dem Widerstandsofen.

Es wurde metallisches Ca in das stromdurchflossene Graphitrohr gelegt und beobachtet, wie die steigende Temperatur die stärkeren Linien beeinflußt. Als der Ofen anfing heiß zu werden, erschienen die Na-Linien von Verunreinigung der Kohle, dann Linien im Rot und Grün, nach ungefährer Messung 6434, 5594, 5589. Bei noch höherer Temperatur verbreiterten sich diese Linien und es erschien 5858, dann 6162, 6122. Die Linie *g*, 4227, konnte ich nicht sehen, aber das Spektroskop war auch für den violetten Teil ungeeignet. Die genannten Linien erwiesen sich sehr empfindlich für Temperaturänderungen, die sich durch den Strom leicht hervorbringen ließen. Eine Änderung des Stromes um 2 oder 3 Amp. konnte eine ganz andere Intensitätsverteilung unter den Linien hervorbringen; der Versuch bildete ein schlagendes Beispiel für die großen Änderungen des Spektrums, welche durch kleine Änderungen der Bedingungen des Entstehens erzeugt werden können.

b) Mit dem Bogenofen.

Auch in diesem Ofen konnte mit metallischem Ca die Entwickelung der Linien mit steigender Temperatur gut be-

Digitized by Google

obachtet werden, und das kontinuierliche Spektrum der Wände, welches in dem engeren Rohr stärker hervortrat, erzeugte viele Umkehrungen. Auch ohne Einführung von Ca ließen die als Verunreinigung der Kohle vorhandenen Spuren von Ca die Linie 6439 bald nach den *D*-Linien sichtbar werden. Mit eingeführtem metallischem Ca erschienen zuerst die rote Ca-Linie und *D* umgekehrt durch die Zusammenwirkung des glühenden Rohres und des relativ kühlen Dampfes. Bei steigender Temperatur wurde *D* hell, während für die Ca-Linie Emission und Absorption sich das Gleichgewicht hielten, so daß die Linie ganz verschwand. Auch *g* erschien nun. Wurde ein kleiner Kohlestab in das Rohr geschoben, so daß ein hellerer Hintergrund entstand, so erschienen alle Linien umgekehrt, wurden aber wieder hell bei Entfernung des Stabes. Wenn der Ofen sehr heiß wurde und viel Dampf vorhanden war, sah ich nur dunkle Linien, wobei die starken Linien im Rot, Gelb und Grün jetzt auch umgekehrt erschienen. Wurde in diesem Augenblick der Bogen unterbrochen, so wurden die Linien fast augenblicklich hell und blieben verschieden lange Zeit sichtbar, die im Rot und Gelb etwa $^1/_4$ Minute.

2. Photographische Beobachtungen im Bogenofen.

a) Verhalten der H- und K-Linien im Vergleich zur *g*-Linie.

Die Photographien zeigten manche Differenzen gegen das Bogenspektrum, am interessantesten war das Verhalten der Linien 3968 und 3934, H und K. Diese Linien, welche sonst immer von Bogen und Funken stark emittiert werden, wenn auch nur die kleinste Spur Ca vorhanden ist, erschienen in meinem Ofen nur bei höchster Temperatur und dichtestem Dampfe, und auch dann nur sehr schwach. Mit einer großen Menge Ca und 25 Amp. lassen sich H und K mit Hilfe eines Bogenspektrums im Vergleich als äußerst schwache schmale Linien erkennen bei sehr langer Exposition. Dann ist gleichzeitig *g* überexponiert und breit umgekehrt, die Serientriplets, deren längste Linie bei 4455 und 3644 liegt, sind deutlich, das erste stark, ebenso die Gruppe von sechs Linien zwischen 4319 und 4283. Das nicht zu den Serien gehörende Triplet,

welches bei 4586 beginnt, fehlt, ebenso das im kondensierten Funken starke Paar 3737 und 3706, welches dieselbe Schwingungsdifferenz hat, wie H und K. Die höhere Temperatur des Bogens wird wahrscheinlich diesen Unterschied zum Teil bedingen, aber seine Größe und die Wirkung von H und K im Spektrum des Funkens[1]), wenn derselbe stark kondensiert und mit Selbstinduktion versehen ist, deuten doch darauf hin, daß elektrische Bedingungen im Funken und Bogen nötig sind, um den Linien die gewöhnliche Intensität zu geben.

b) Unsymmetrische Verbreiterung der umgekehrten *g*-Linie.

Die *g*-Linie zeigt bei einigen Aufnahmen mit dem Gitter eine scheinbare Verschiebung. Das Vergleichsspektrum gibt *g* gewöhnlich umgekehrt; in mehreren Fällen, wo das Spektrum des Ofens scharf war, fiel *g* mit einem Rande der Bogenlinie zusammen. Die Messung einer Platte ergab eine Verschiebung der Bogenlinie um 0,48 Å, auch hier nach größeren Wellen hin. Auf derselben Platte gingen zahlreiche scharfe Linien vollkommen kontinuierlich durch beide Spektra durch. Aber hier nahm die scheinbare Verschiebung ab, wenn die Bogenlinie schmaler wurde, und auf einigen Photographien, welche die Bogenlinie nicht umgekehrt enthielten, waren beide Linien genau die Verlängerung voneinander. So scheint das Verhalten von *g* am besten als unsymmetrische Vebreiterung aufgefaßt zu werden.

c) Umkehrungserscheinungen des Ca-Dampfes.

Ich machte einen Versuch mit Ca-Dampf, welcher allgemeiner zum Studium der Umkehrungserscheinungen verwandt werden kann, wenn man den Ofen so umformt, daß dickere Schichten von Dampf erhitzt werden können. Im Rohre wurde eine möglichst große Menge Ca-Dampf erzeugt, und eine Bogenlampe, welche Ca enthielt, hinter das Rohr gesetzt, so daß ihr Licht den Dampf im Rohr zu durchdringen hatte, bevor es auf den Spalt fiel. Das auffallendste Resultat war die starke Absorption von *g* verglichen mit der der anderen Linien. Die geringe Dispersion ließ schlecht erkennen, ob noch andere Linien umgekehrt waren, aber jedenfalls war *g* die

1) A. S. King, Astrophyh. Journ. 19. p. 225—238. 1904.

Digitized by Google

einzige Linie, deren Umkehrung bei dem Durchgang der Strahlen durch den Ofen erheblich verstärkt wurde. Die Umkehrung von *g* war immer breiter als ohne Ofen, und ihre Breite nahm zu mit der Temperatur des Ofens, erreichte bei der höchsten Temperatur mehrere Å. Wahrscheinlich wirkte die vermehrte Dampfmenge und gesteigerte Temperatur zusammen.

3. Bandenspektrum von Ca.

Die bekannten Banden des Ca im Rot und Orange, welche manchmal im Bogen auftreten, waren im Ofen immer sehr hell vorhanden. Außerdem trat eine Reihe von Banden im Violett auf, die, soviel ich weiß, noch nicht bekannt sind; fünf Banden liegen in dieser Gruppe; sie sind zwar sehr unscharf, scheinen aber nach Rot abschattiert zu sein. Ich erhielt sie mit dem Gitter, und habe die Lage der dunkelsten Stelle, so gut es die Definition erlaubte, in folgender Weise gemessen:

3691 schwach, unscharf,
3766 unscharf,
3835 scharfe Kante, nach Rot abschattiert,
3892 „ „ „ „ „
3959 unscharf.

Die Banden erscheinen bei mäßiger Temperatur sowohl mit metallischem Ca als mit dem Chlorid, besser mit letzterem. Das deutet auf das Oxyd als ihre Ursache, da Luft gegenwärtig war; aber eine genauere Untersuchung habe ich bisher nicht darüber angestellt.

Strontium.

1. Linienspektrum.

Strontiumchlorid im Ofen erzeugt ein viel weniger empfindliches Spektrum als Ca. Ich erhielt indessen einige der stärksten Linien und fand relative Intensitäten, die von denen im Bogen weit abweichen. Man nimmt an, daß die Linien 4607, 4215, 4077 homolog zu den Ca-Linien *g*, H und K sind, und ihre Änderungen im Ofen sind auch ähnlich denen der Ca-Linien, wenn auch entschieden weniger. 4215, 4077 hängen durch ihre Schwingungsdifferenz 801,5 mit mehreren anderen Paaren des Sr-Spektrums zusammen. Im Bogen sind sie immer stark, fast ebenso stark wie 4607; im Ofen aber erscheint nur eine

Digitized by Google

schwächste Spur dieses Paares, während 4607 immer sehr stark ist, bei weitem die stärkste Linie des Spektrums.

2. Bandenspektrum.

Wie bei Ca bringt der Ofen ein starkes Bandenspektrum hervor. Sehr starke Banden im Orange wurden mit dem Auge beobachtet, außerdem zeigten meine Photographien eine schwächere Bandengruppe im Violett, die ich für neu halte. Vier Bänder liegen hier, deren Messung ergab:

3937 scharfe Kante, nach Rot abschattiert,
3962 „ „ „ „ „
3992 unscharf,
4014 „

Die beiden ersten Bänder haben deutliche Kanten nach Ultraviolett hin; eine Auflösung in Linien wurde bei der benutzten Dispersion nicht erzielt, so daß die Linien viel dichter liegen müssen als bei den Banden im Orange.

Baryum.

1. Linienspektrum.

Es wurde Baryumchlorid im Ofen verwandt. Auch hier bieten drei Linien das Hauptinteresse, 5536 und das Paar 4934, 4554, die allein in diesem Teil des Spektrums auftraten. Das Paar, im Bogen sehr stark, war im Ofen äußerst schwach, nur eine Spur von 4934 sichtbar, während 5536 stark ist. Die Intensitätsverhältnisse im Ofen und im Bogen sind für 4554 etwa 1 : 20, für 5536 etwa 3 : 4.

Das Verhalten im magnetischen Feld zeigt[1]), daß das Paar 4934, 4554 von demselben Typus ist, wie Sr 4215, 4077 und Ca, H und K. Diese Homologie wird durch das Verhalten der drei Paare im Ofen bestätigt. Da der magnetische Typus derselbe ist, wie der der *D*-Linien, so hält man sie für die ersten Glieder der Hauptserie dieser Elemente, deren höhere Glieder noch unbekannt sind. Ist das richtig, so haben wir hier eine Ausnahme von der Regel, daß die Hauptserie unter den einfachsten Bedingungen erzeugt wird, da ihre Schwäche im Ofenspektrum beweist, daß eine besondere Anregung nötig ist, um ihnen die Stärke zu geben, welche sie im Funken und Bogen haben.

1) H. Kayser, Handbuch der Spektr. 2. p. 671.

Digitized by Google

2. Bandenspektrum.

Die Bandengruppe im Gelbgrün wird im Ofen kräftig erzeugt. Ihre Struktur scheint ein genaueres Studium zu verdienen, als ich bei der geringen Dispersion ihnen zu Teil werden lassen konnte. Nach Beobachtungen mit dem Ange scheinen die Banden sehr ähnlich denen von Ca und Sr zu sein. Diese Ba-Banden kehren sicher ihre Kante nach Violett hin, aber die Stelle maximaler Intensität scheint sich in ihnen zu verschieben; im ersten Band von Rot aus zeigt die Kante maximale Intensität, sie ist so stark, daß sie unscharf ist. Das zweite Band hat eine scharfe Kante, erstreckt sich von ihr kräftig nach Rot hin. Das dritte Band ist in feine Linien von nahe gleicher Intensität aufgelöst, die Kante ist stärker und umgekehrt. Im vierten Band ist das rote Ende, welches wir den Schwanz nennen können, weit stärker als die Kante, die aber noch sichtbar ist; im fünften Band ist die Intensität noch mehr im Schwanz konzentriert, von der Kante nur eine Spur sichtbar, während vom sechten Bande nur der Schwanz erscheint.

Eine zweite neue Bandengruppe erscheint im Ultraviolett, sehr schwach im Vergleich zur grünen Gruppe. Ich habe acht Bänder messen können, unter welchen zwei ziemlich scharfe Kanten nach Rot hin haben. Sonst sind die Banden zu schwach, als daß man entscheiden könnte, ob ihre Struktur ähnlich der der grünen Gruppe ist. Die angenäherten Wellenlängen sind:

3646	unscharf,	3822	unscharf, ziemlich stark,
3694	„	3872	deutliche Kante nach Rot,
3725	„	3922	„ „ „ „
3768	„	3961	schwach.

Kupfer.

Metallisches Cu im Ofen gab ein Linien- und Bandenspektrum.

1. Linienspektrum.

Der Vergleich der Ofenlinien mit den von mir früher[1]) im Funken und Bogen studierten führt zu einigen interessanten Schlüssen. Die wenigen Linien die im Ofen auftreten, sind

1) A. S. King, Astrophys. Journ. 20. p. 21—40. 1904.

Digitized by Google

nicht die auffallendsten des Bogens; ich erhielt nur 5106, 5700, 5782, aber keine Spur von dem Paare 3274, 3247, welches in jedem Bogen- und Funkenspektrum am stärksten ist, oder von den Paaren der ersten Nebenserie 4023, 4063, 5153, 5218, die auch im Bogen immer stark sind, und von vielen anderen Linien. Das Verhalten von 3274, 3247 deutet darauf hin, daß im Ofen nur geringe chemische Wirkungen statthaben; Lanzrath, welcher vor kurzem das Spektrum des Cu in der Leuchtgas-Sauerstoffflamme photographierte,[1]) mit demselben Gitter und gleichen Platten, gibt an, daß diese Linien immer in der Flamme auftreten, meist umgekehrt. Bei mir sind sie im Vergleichsspektrum in der üblichen Stärke vorhanden, aber der Ofen gibt nichts jenseits des Cyanbandes 3590, obgleich seine Temperatur erheblich höher gewesen sein muß als die der Flamme. Daraus muß man schließen, daß andere Bedingungen als hohe Temperatur diese Linien hervorbringen, und daß sie im Ofen fehlen oder sehr schwach sind. Da die Temperatur des Ofens nicht hoch genug ist, um in irgendeinem Spektrum Linien von so kleiner Wellenlänge zu erzeugen, so können wir ihr Auftreten nicht erwarten, wenn sie nur auf Temperaturstrahlung beruhen.

Der Fall, daß die grünen Linien 5106, 5700, 5782 stark sind, aber 5153, 5218 fehlen, kommt im Bogen nur vor, wenn der Strom sehr schwach ist, etwa 0,5 Amp., oder noch besser, wenn bei einem Strom von 1 Amp. die äußeren Schichten des Bogens auf den Spalt projiziert werden. In letzterem Falle war die Schwäche des Paares sehr auffallend; sobald die Stromstärke über 0,5 wächst, nimmt die Intensität des Paares zu, bei etwa 6 Amp. war die schwächere Linie 5153 etwa ebenso stark wie 5106, und übertraf sie bei noch stärkeren Strömen. Wie in meiner früheren Abhandlung ausgeführt wurde, besteht der Bogen mit hoher Spannung und 0,3 Amp. aus einer Reihe von Entladungen, und ähnelt in manchen Beziehungen dem Bogen mit sehr starkem Strom; offenbar treten durch die Unterbrechungen ungewöhnliche Bedingungen ein. Im Funken sind 5153, 5218 immer stark, außer wenn Selbstinduktion eingeführt wird, oder wenn die Elektroden heiß sind;

1) W. Lanzrath, Dissertation. Bonn 1904.

Digitized by Google

dann nähern sich die relativen Intensitäten der Linien mehr dem Bogen.

So scheint das Verhalten der Cu-Linien im Ofen auf eine niedrigere Stufe, als sie der Bogen mit schwächstem Strom hat, hinzudeuten, und das Fehlen des Paares 3274, 3247 spricht für das Fehlen anderer als reiner Temperaturbedingungen.

2. Bandenspektrum.

Der Ofen erwies sich sehr geeignet bei Einführung von metallischem Cu zur Erzeugung des Bandenspektrums. Die nach Rot verlaufenden Bänder mit Kanten bei 4005 und 4280 erscheinen deutlich und in feine Linien aufgelöst. Im prismatischen Spektrum erhielt ich das Band 4280 stark umgekehrt. Diese Bänder wurden in der Flamme von Hartley photographiert und neuerdings von Lanzrath gemessen. Außerdem erscheinen Bänder bei 4649 und 4689, welche in der Flamme undeutlich waren. Endlich gibt der Ofen noch drei Bänder, welche offenbar zu den vorigen gehören und die gleiche Struktur haben; sie sind stärker als diese, in der Flamme aber wahrscheinlich durch den kontinuierlichen Grund verdeckt. Ich habe ihre Kanten, die wie bei den andern Banden nach Violett hin liegen, und ziemlich scharf sind, zu 4598, 4547, 4499 gemessen.

Eisen.

Die Verunreinigung des Kohlerohrs gab eine große Zahl von Eisenlinien, die durch Einführung von Eisen nicht wesentlich vermehrt wurden. Dabei zeigte sich sehr gut der Unterschied zwischen Ofen- und Bogenspektrum, viele relative Intensitätsunterschiede waren sichtbar. Auf der besten Photographie, die ich erhielt, war das Spektrum des Bogens neben das des Ofens photographiert, und einige Linien im Blau, nämlich 4482, 4461, 4427, 4376 hatten in beiden Spektren die gleiche Intensität. Andere Bogenlinien, die ebenso stark oder stärker als diese im Bogen auftreten, fehlten im Ofen ganz, wieder andere waren relativ sehr geschwächt. Die folgende Tabelle enthält einige der stärkeren Linien mit ihren Intensitäten, um eine Vorstellung von der Art der Unterschiede zwischen den beiden Spektren zu geben.

Digitized by Google

λ	Bogen	Ofen	λ	Bogen	Ofen
3878,75	8	2	4271,95	12	2
86,45	6	2	4308,09	10	2
95,83	4	1	25,97	10	2
99,89	4	1	76,11	2	2
3920,42	5	1	83,71	15	3
23,10	5	1	4404,95	12	2
28,10	6	1	15,31	10	$^1/_2$
30,49	6	1	27,50	3	3
69,41	8	0	61,83	2	2
4005,42	8	0	82,39	2	2
45,99	12	1	4528,80	6	0
63,77	11	1	5269,72	8	2
71,92	10	1	5328,21	6	3
4132,25	8	$^1/_2$	71,67	6	3
44,05	10	$^1/_2$	97,32	3	1
4250,99	9	0	5429,81	3	1
60,68	9	0			

Magnesium.

Mit metallischem Mg oder dem Carbonat erschien im Ofen ein ziemlich schwaches Linienspektrum, bestehend aus den beiden Triplets, deren stärkste Linie bei 3838 und 5184 liegt, und der Bogenlinie 4571; die relativen Intensitäten waren sehr verschieden von denen im Bogen, die starken Bogenlinien 4352, 4703 erscheinen gar nicht. Die Resultate zeigt folgende Tabelle:

λ	Bogen	Ofen	λ	Bogen	Ofen
3829	15	12	4703	8	0
3832	20	15	5167	8	8
3838	40	30	5173	12	12
4352	5	0	5184	20	20
4571	2	50			

Man sieht daraus, daß das violette Triplet im Ofen geschwächt ist im Vergleich zum grünen, während 4571, eine schwache Linie im Bogen, eine ganz abnorme Stärke erhält. Meine Resultate erlauben keinen Vergleich mit denen von Nasini und Anderlini, außer daß ich die Linien nicht erhalte, welche sie als N-Linien betrachten, die auftreten sollen, nachdem der Sauerstoff durch Verbindung mit Mg verbraucht ist.

Negative Resultate mit Quecksilber und Zink.

Diese Metalle wurden in großen Quantitäten in den sehr heißen Ofen eingeführt, ohne Linien zu geben. Es kann sein, daß ihre Spektra noch höhere Temperatur oder elektrische

Digitized by Google

Wirkung erfordern; aber es ist auch möglich, daß diese Dämpfe bei der Erhitzung in Luft sich oxydieren, bevor sie noch genug erhitzt sind.

Weitere Bemerkungen.

Blei. Die starke Bogenlinie 4058 erschien fast immer von der Verunreinigung der Kohle. Wurde metallisches Blei verdampft, so erschien die Linie stark, daneben noch 3640, 3684; die letzte, verglichen mit 4058, viel schwächer als im Bogen.

Aluminium. Die Verunreinigung der Kohle gab immer 3944, 3962, eingeführtes Metall verstärkte sie bedeutend.

Natrium. Die *D*-Linien erscheinen in allen Fällen sehr leicht, lange bevor der Ofen heiß genug geworden ist, um andere Linien zu erzeugen. Metallisches Na konnte in den Ofen nicht eingeführt werden, um die Dampfdichte zu steigern, da es auf die Substanz einzuwirken schien, welche die Kohle zusammenhält; diese zerfiel sofort.

Mangan. Die Linien des violetten Triplets 4031, 4033, 4035 sind wegen ihres leichten Erscheinens und der Umkehrbarkeit hervorzuheben. Die Verunreinigungen lassen es immer stark erscheinen, und sobald ein kontinuierlicher Hintergrund vorhanden ist, genügt die geringe Menge Dampf, die Linien umzukehren. In dieser Beziehung ähnelt das Triplet den *D*-Linien und *g* von Ca.

Linien von Verunreinigungen.

Als ein Beispiel dafür, wie geeignet der Ofen ist, Spuren von anwesenden Elementen zum Vorschein zu bringen, seien die Elemente angeführt, die auf einer Photographie erschienen, nachdem Cäsiumsulfat eingeführt war. Die Empfindlichkeit der Platte reichte nur bis etwa 4600:

Sr	4607,5
Cr	4289,9, 4275,0, 4254,5
Ca	4226,9
Rb	4215,7, 4202,0
Ga	4172,2
Pb	4058,0
K	4047,4, 4044,3
Mn	4034,6, 4033,2, 4030,9
Al	3961,7, 3944,2
Fe	Es wurden 28 Linien identifiziert.

Rechnet man dazu die *D*-Linien, die Cs-Linien und die Cyanbande 3883, so gibt es zusammen 13 Elemente, welche im Spektrum des „chemisch reinen" Salzes im Ofen auftraten.

Bogenspektrum von ionisiertem Dampf.

Bei meinen Versuchen zeigte sich, daß der Dampf, welcher vom Bogen kommt, auch weit entfernt von der Strombahn, das Bogenspektrum erzeugt. Verschiedene Male erschien das Bogenspektrum sofort, als ein Loch in den Boden des Kohlerohrs gebrannt war und Dampf einströmte, obgleich der Bogen ganz unterhalb des Rohres brannte. Auch wenn das Rohr so gestellt war, daß der Bogen nahe unter dem Ende brannte, statt unter der Mitte, zeigt der vor dem Ende aufsteigende Dampf das Bogenspektrum der Kohle und der Verunreinigungen; die gewöhnliche Stellung des Bogens unter der Mitte der Kohle ließ aber keinen Bogendampf an Stellen gelangen, welche durch die Linse auf den Spalt projiziert wurde.

Wirkung von Wasserdampf.

Da es bekannt ist, daß Wasser im Bogen die Wasserstofflinien erzeugt, wollte ich versuchen, ob sie vielleicht auch im Ofen entstehen können. Ich verschloß dazu das eine Ende des Kohlerohres durch eine Asbestverlängerung mit Fenster, ließ am andern Ende des Rohres einen Dampfstrom eintreten, welcher durch ein kleines Loch in der Seitenwand des Rohres nahe der Mitte einen Ausweg fand. Das Rohr war so nahezu luftdicht abgeschlossen. Die Wasserstofflinien traten nicht auf, aber andere Linien, welche offenbar zu Verunreinigungen der Kohle gehörten, wurden sehr hell. So verhielten sich z. B. Linien bei 550 und 620, vielleicht Ca-Linien, die im Bogen nur schwach sind; da aber die Beobachtungen nur mit dem Auge und kleiner Dispersion gemacht sind, war die Identifizierung unsicher. Der Dampfstrom ließ die rote Linie sehr hell werden und sich umkehren, und bei noch längeren Wellen erschien, wenn der Dampfstrom reichlich war, ein unscharfes bandenartiges Gebilde, welches zur Messung viel zu unscharf war. Diese Verstärkung einzelner Linien durch Wasserdampf mag bei genauerem Studium zu interessanten Schlüssen führen, vorläufig ist die Wirkung unerklärt.

Digitized by Google

Besprechung der Resultate.

Das wichtigste der besprochenen Resultate ist, daß sie durch eine Methode erhalten wurden, welche hohe Temperatur erzeugt, aber alle elektrischen Wirkungen ausschließt, die im Bogen und Funken immer vorhanden sind. Unter elektrischer Wirkung ist dabei diejenige zu verstehen, welche von der Leitung der Elektrizität durch den Dampf herrührt, während bei mir der Bogen nur als Wärmequelle gebraucht wird. Die hohe Temperatur im Rohre muß eine gewisse Ionisierung hervorbringen, und in diesem Sinne ist auch bei mir elektrische Wirkung vorhanden; aber das würde auch gelten, wenn das Rohr durch Gasflammen oder einen Kohleofen ebenso hoch erhitzt werden könnte.

Chemische Wirkung ist zweifellos vorhanden, wenn der Ofen in Luft benutzt wird, und vollkommener Ausschluß jeder denkbaren chemischen Wirkung scheint überhaupt unmöglich, da der Dampf immer in einem geschlossenen Raum erhitzt werden muß; selbst wenn dieser evakuiert wäre, könnten noch Wirkungen zwischen dem Dampf und den Wänden auftreten, sich Verbindungen bilden, die bei gewöhnlicher Temperatur unbekannt sind.

Ich gebe also die Möglichkeit solcher anderer Wirkungen bei der Hervorbringung der beobachteten Spektra zu, glaube aber doch, daß die Temperatur die Hauptursache war, aus drei Gründen:

Erstens zeigte sich in allen untersuchten Fällen, daß die Einführung eines dünnen Kohlestäbchens und damit die Erzeugung eines kontinuierlichen Grundes alle Emissionslinien beseitigte oder umkehrte. Damit ist bewiesen, daß die Strahlung eines schwarzen Körpers von gleicher Temperatur immer stärker war als die des leuchtenden Dampfes, was ebensogut erfüllt, wie nicht erfüllt sein könnte, wenn die Strahlung von irgend einer anderen Ursache herrührte, als von hoher Temperatur. Selbst die *D*-Linien folgten dieser Regel, obwohl sie bei so niedriger Temperatur auftraten, daß sie Chemilumineszenz nahe legen. Wenn das Rohr glühende feste Teile enthält, erscheinen die Linien umgekehrt gegen ihren kontinuierlichen Grund, in den freien Teilen des Rohres aber hell.

Zweitens besitzt das vom Ofen erzeugte Spektrum eine Grenze nach kurzen Wellenlängen hin, welche es niemals über-

schreitet, selbst wenn Linien, die im Bogen und Funken gewöhnlich stark sind, dicht jenseits der Grenze liegen. Die Temperatur, welche ich erzeugen konnte, gab auf den Photographien keine Linie jenseits 3500, obwohl die Platten bis 2200 empfindlich waren. Das beste Beispiel dafür liefert Cu; wie schon angeführt, erscheint von den sonst sehr starken Linien 3274, 3247 keine Spur, während im Bogen viel schwächere Linien wie im Ofen erscheinen. Wenn andere Bedingungen als hohe Temperatur nötig sind, um diese Linien zu erzeugen, so fehlen dieselben im Ofen, und es können keine Linien jenseits der durch die Temperatur gegebenen Grenze erscheinen.

Einen dritten Beweis kann man in der Verschiebung der maximalen Intensität mit steigender Temperatur in der Cäsiumserie finden. Wenn man nicht annehmen will, daß auch wachsende chemische Wirkung das Maximum der Strahlung verschiebt — wofür, soviel ich weiß, kein Versuch vorliegt —, bleibt nur übrig, die Temperatur als Grund für die Verschiebung und daher auch für die Strahlung anzunehmen.

Die vorstehenden Beobachtungen sind mit äußerst einfachen Mitteln gewonnen worden, da der Hauptzweck war, die Anwendbarkeit der Methode zu untersuchen. Viele weitere Versuche sind möglich, indem man nicht nur die Leistungsfähigkeit des Ofens erhöht, sondern auch mögliche chemische Wirkungen mehr ausschließt. Ich beabsichtige namentlich einen ganz geschlossenen Ofen zu bauen, der entweder ausgepumpt oder mit reinen Gasen gefüllt werden kann.

Resultate.

Die Hauptresultate der Untersuchung lassen sich so zusammenfassen:

1. Der Ofen liefert Emissionsspektra mit zahlreichen Linien, deren relative Intensitäten von denen des Bogens stark abweichen.

2. Die Methode ist besonders geeignet zur Erzeugung von Bandenspektren.

3. Die Änderungen in der Intensität der Serienlinien des Cäsiums zeigen, daß ein glühender Dampf die Strahlungsgesetze der festen Körper befolgt.

4. Ein Vergleich der Serienlinien in Bogen- und Funken-

Digitized by Google

spektren verschiedener Elemente deutet darauf hin, daß veränderte elektrische Bedingungen in derselben Weise wirken können, wie veränderte Temperatur.

5. Das Calciumspektrum des Ofens zeigt:

a) große Empfindlichkeit für kleine Änderungen der Temperatur,

b) ein besonderes Verhalten der Linien H und K, die nur bei maximaler Temperatur erscheinen, und dann sehr schwach.

c) Die g-Linie zeigt eine unsymmetrische Verbreiterung der Umkehrung, so daß sie sich scheinbar verschiebt.

d) Der Dampf des Ofens zeigte viel größeres Absorptionsvermögen für g, als für die übrigen Linien; dasselbe variiert mit der Temperatur.

6. Die homologen Paare in den Spektren von Ca, Sr, Ba mit gleichem magnetischen Typus sind im Ofenspektrum relativ viel schwächer als im Bogenspektrum.

7. Das Ofenspektrum gibt neue Bandengruppen in den Spektren von Ca, Sr, Ba und Cu. In der grünen Bandengruppe von Ba scheint eine Verschiebung der Stelle maximaler Intensität von Band zu Band vorhanden zu sein.

8. Die relativen Intensitäten der Cu-Linien des Ofens nähern sich denen eines sehr schwachen Bogens. Das Fehlen des ultravioletten Paares spricht für Temperatur als Strahlungsquelle.

9. In vielen Fällen genügt eine Spur einer Substanz, um charakteristische Linien zu erzeugen.

10. Es wurde gezeigt, daß ionisierter Dampf, der vom Bogen herkommt, aber von ihm abgegrenzt ist, das Bogenspektrum liefert, auch wenn er ganz außerhalb der Strombahn liegt.

11. Wasserdampf im Ofen erhöht die Intensität einiger Metalllinien.

Ich möchte zum Schluß Prof. Kayser meinen Dank aussprechen für das Interesse, welches er an meiner Arbeit genommen hat, und für die Ratschläge, die zu geben er jederzeit bereit war.

Bonn, Physikal. Institut, Oktober 1904.

(Eingegangen 21. Dezember 1904.)

9. *Über den Zusammenhang zwischen Oberflächenspannung und Potentialdifferenz;* von C. Christiansen.

§ 1. In seiner grundlegenden Arbeit „Relation entre les phénomènes électriques et capillaire“ [1]) hat Lippmann bewiesen, daß die Oberflächenspannung an der Grenze zwischen Quecksilber und verdünnter Schwefelsäure eine Funktion ist von der Potentialdifferenz an derselben Grenze. Er bemerkt, daß dasselbe Gesetz auch für Salzsäure und Phosphorsäure gültig ist. Ist C die Oberflächenspannung, V die Potentialdifferenz, haben wir somit

$$C = f(V),$$

indem die Funktion von der Natur der Elektrolyten abhängig ist.

In einer folgenden Abhandlung „Relations entre les propriétés électriques et capillaire d'une surface de Mercure en contact avec differentes liquides“ [2]) wird dieselbe Sache weiter verfolgt und ein sehr allgemeines Gesetz ausgesprochen. Er äußert sich dabei in folgender Weise: „Pour chaque valeur de la différence électrique à la surface mercurielle, il y a une valeur de la constante capillaire et une seule, valeur *independante de la compositions chimique* du liquids. En d'autres termes, *si deux combinaisons différentes présentent la même difference électrique, elles présentent aussi la même constante capillaire*“.

Lippmann zeigt nun, wie man die Oberflächenspannung von C vergrößert oder vermindert. Setzt man zur verdünnten Schwefelsäure Chlor-, Brom- oder Jodsäure oder ein diesen entsprechendes Alkalisalz, so wird C größer. Ebenso wenn man zum Quecksilber etwas Zink oder Kaliummetall setzt. Setzt man dagegen etwas Chromsäure oder chromsaures Salz zur Schwefelsäure, so wird C kleiner. Durch mehrere genial ausgedachte Versuche wird nun nachgewiesen, daß jede Änderung

1) G. Lippmann, Ann. de phys. et chim. (5) **5**. p. 504. 1875.
2) G. Lipmann, l. c. **12**. p. 265. 1877.

Digitized by Google

der Oberflächenspannung von einer entsprechenden Änderung der Potentialdifferenz begleitet ist.

Man muß gestehen, daß das Lippmannsche Gesetz sich sehr gut bewährt, solange keine oder nur schwach polarisierende Kräfte an der Grenzfläche zwischen Elektrolyt und Quecksilber bez. Amalgam wirksam sind. Polarisieren wir dagegen diese Grenzfläche, treten andere Verhältnisse ein. Hier kommen zuerst die ausgedehnten und sehr sorgfältigen Arbeiten von Paschen in Betracht. Nach Lippmann wäre zu erwarten, daß die Curve $C = f(V)$ für alle Kombinationen von zusammenstoßenden Flüssigkeiten dieselbe sei (für dieselbe Temperatur). Alle müßten sie dann auch denselben Maximalwert von C ergeben. Daß dies nicht der Fall ist, hat Paschen gezeigt.[1]) Mit derselben Frage beschäftigte sich jüngst sehr ausführlich Gouy[2]) in einer Abhandlung „Sur la fonction capillaire". Auch er zeigt, daß es keine gemeinsame Lippmannsche Kurve gibt. Darauf hat er aber schon viel früher aufmerksam gemacht.[3]) Doch wurden damals seine Einwendungen durch Berget[4]) zurückgewiesen. Berget ist der Meinung, daß die Angaben des Kapillarelektrometers in vielen Fällen unsicher sind. Viel kann darauf ankommen, ob man die Höhen bei zunehmenden oder abnehmenden Potentialdifferenzen mißt. Um diese Schwierigkeit zu überwinden, hat Berget die Methode der großen Tropfen zur Vergleichung der Oberflächenspannnng verwendet und findet dabei das Lippmannsche Gesetz bewiesen. Wir heben hervor, daß diese Mitteilung von Lippmann selbst der Akademie vorgelegt wurde. Die Diskussion wird fortgesetzt in kurzen Mitteilungen von Gouy[5]) und Berget[6]), führt aber zu keiner Verständigung.

Die folgenden Betrachtungen können vielleicht etwas zum Verständnis der vorliegenden Schwierigkeit beitragen. Das 1 cm weite Glasrohr A der Fig. 1 ist zum engen Rohre B ausgezogen, dessen Durchmesser etwa 0,5 mm beträgt. A und B

1) F. Paschen, Wied. Ann. **39.** p. 43; **40.** p. 36. 1890.
2) M. Gouy, Ann. de phys. et chim. (7) **29.** p. 145. 1903.
3) M. Gouy. Compt. rend. **114.** p. 211. 1892.
4) A. Berget, Compt. rend. **114.** p. 531. 1892.
5) M. Gouy, l. c. p. 657.
6) A. Berget, Compt. rend. **114.** p. 742. 1892.

enthalten Quecksilber, und stehen in dem mit Quecksilber und verdünnter Schwefelsäure gefüllten Glase *C C*. Durch eine äußere elektromotorische Kraft geben wir dem Quecksilber in *C C* eine höhere Spannung als dem Quecksilber in *A B*, doch ohne das Maximum der Oberflächenspannung zu erreichen. Es sei Fig. 2 ein vergrößertes Biid des Rohres *B*. Bei *x* wird die Oberflächenspannung größer sein als bei *y y*, deshalb bewegt sich sowohl Quecksilber als Schwefelsäure immer von *y* nach *x* hin; die Oberflächen *y y* und *z z* kommen einander immer näher und der Anlegswinkel wird leicht größer als 0°

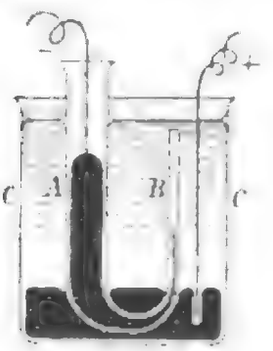


Fig. 1.

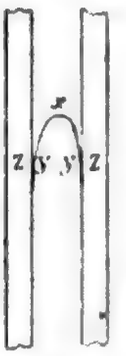


Fig. 2.

Fig. 3.

werden; in welchem Falle die Druckhöhen zu kleine Werte für die Oberflächenspannung geben.

Ganz anders geht es, wenn das Maximum der Oberflächenspannung überschritten wird. Dann kann die Oberfläche des Quecksilbers die in der Fig. 3 gezeichnete Form annehmen. Die Oberflächenspannung hat dann ihr Maximum bei *r r* und Bewegungen finden statt von *t t* und von *x* nach *r r*. Befinden sich bei *s s* kleine Staubteile, sieht man, daß sie eine wirbelnde Bewegung annehmen in der durch die Pfeile angedeuteten Richtung. Es verhält sich hier das Quecksilber, als ob der Durchmesser des Rohres verkleinert wäre; die Steighöhe ist zu groß geworden.

Ob die oft sehr großen Abweichungen von dem Lippmannschen Gesetz in dieser Weise sich erklären lassen, darf ich nicht entscheiden; so viel darf man wohl sagen, daß eine Entscheidung dieser Frage sich nicht durch Messungen mit dem Kapillarelektrometer erbringen läßt.

Von den späteren Arbeiten erwähnen wir hier noch die

Digitized by Google

Untersuchungen von G. Meyer[1]) und S. W. J. Smith.[2]) Während die Resultate von den Versuchen der erstgenannten dem Lippmannschen Gesetz wenig günstig sind, findet Smith in einem Falle gute Übereinstimmung dnmit. Er geht von der Annahme aus, daß keine Potentialdifferenz entstehen kann bei Berührung äquivalenter Lösungen von Chlor- und Jodkalium; die Wanderungsgeschwindigkeiten von Chlor- und Jodionen sind nämlich sehr wenig verschieden. Füllt man nun einmal das Lippmannsche Elektrometer mit ClK, ein anderes Mal mit JK und ladet mit der äußeren elektromotorischen Kraft V_1 und V_2, die dieselbe Druckhöhe hervorbringen, muß man nach Lippmann haben

$$\mathrm{ClK}\,|\,\mathrm{Hg} + V_1 = \mathrm{JK}\,|\,\mathrm{Hg} + V_2 .$$

Aus dieser Gleichung findet man für die elektromotorische Kraft des galvanischen Elementes

$$\mathrm{Hg}\,|\,\mathrm{JK}\,|\,\mathrm{ClK}\,|\,\mathrm{Hg} = V_2 - V_1 .$$

Bestimmt man demnächst die elektromotorische Kraft e dieses Elementes, findet er, daß $V_2 - V_1 = e$ wird, wenn die Beobachtungen mit dem Elektrometer auf dem absteigenden Aste der Lippmannschen Kurve gemacht sind.

§ 2. Um übereinstimmende Werte zu erhalten, muß die Flüssigkeit im Kapillarelektrometer etwas gelöstes Quecksilbersalz enthalten; ich habe mich dadurch veranlaßt gefunden, den Einfluß der Menge des zugesetzten Salzes genau zu untersuchen. Am besten wählt man dazu Merkuronitrat in Salpetersäure. Die folgenden Lösungen enthielten pro Liter 1 Äquivalent Salpetersäure und außerdem verschiedene Mengen Merkuronitrat, die im folgenden mit p bezeichnet sind. Ich werde zuerst die im Kapillarelektrometer gemessenen Maximalhöhen angeben. Die Temperatur liegt zwischen 18 und 19° C.

Hg-Salz pro Liter	$p =$ 50	10	1	0,1	0,01	0 g
Maximale Druckhöhe	535,9	536,3	536,6	536,6	536,4	536,5 mm

Man sieht, daß das Quecksilbersalz fast ohne Wirkung auf die maximale Druckhöhe ist.

Dagegen hat das Quecksilbersalz eine sehr starke Ein-

1) G. Meyer, Wied. Ann. **53.** p. 843. 1894.

2) S. W. J. Smith, Zeitschr. f. phys. Chem. **32.** p. 433. 1900.

wirkung auf die Lage der Lippmannschen Kurve. In der folgenden Tabelle ist V die äußere elektromotorische Kraft in Volt.

Druckhöhen in Millimetern.

V	$p = 50$	$p = 10$	$p = 1$	$p = 0{,}1$	$p = 0{,}01$	$p = 0$
Volt	mm	mm	mm	mm	mm	mm
0	335,6	351,7	366,5	377,5	382,1	381,7
0,2	418,8	425,7	433,2	439,9	443,0	442,3
0,4	468,3	473,4	478,6	483,2	485,2	484,9
0,6	502,8	506,4	510,0	512,9	514,5	513,7
0,8	525,3	527,5	529,7	535,8	531,8	531,8
1,0	535,7	536,4	536,5	536,2	536,0	535,9
1,2	531,3	530,1	528,0	525,8	524,9	524,7
1,4	512,8	510,2	506,7	503,4	501,8	501,4
1,6	484,1	480,9				

Die Zahlen sind Mittelwerte aus zwei Beobachtungsreihen, die für $p = 50$, $p = 10$, $p = 1$ sehr genau übereinstimmen; für kleinere p weichen sie, besonders wenn V kleiner als 0,8 Volt ist bedeutend voneinander ab.

Bei einer anderen Beobachtungsreihe wurden die den Höhen h entsprechenden äußeren elektromotorischen Kräfte gemessen.

h	Potentialdifferenzen V_p in Volt für				ΔV		
	$p=50$ a	$p=10$ b	$p=1$ c	$p=0{,}1$ d	$a-b$	$b-c$	$c-d$
mm							
167,6+200,0	0,0531	0,0311	0,0026		0,0220	0,0285	
167,6+250,0	0,1961	0,1728	0,1451	0,1207	0,0233	0,0277	0,0244
167,6+300,0	0,3971	0,3727	0,3449	0,3200	0,0244	0,0278	0,0249
167,6+325,0	0,5320	0,5081	0,4794	0,4552	0,0239	0,0287	0,0242
167,6+350,0	0,7200	0,6936	0,6661	0,6400	0,0264	0,0275	0,0261
167,6+350,0	1,3562	1,3364	1,3104	1,2852	0,0198	0,0260	0,0252
167,6+325,0	1,5447	1,5250	1,4981	1,4733	0,0197	0,0267	0,0248

Die fünf ersten unter h verzeichneten Höhen liegen auf dem aufsteigenden, die zwei letzten auf dem absteigenden Aste der Lippmannschen Kurve.

Digitized by Google

Wir nehmen die Potentialdifferenzen V zur Abszisse, die Höhe h zur Ordinate und zeichnen die Kurven für $p = 0{,}1$, $p = 1$, $p = 10$, $p = 50$. Die in der Tabelle unter $c - d$ verzeichneten Differenzen sind nahe gleich groß, ihr Mittelwert 0,0248 Volt. Wird die Kurve $p = 0{,}1$ 0,0248 Volt nach rechts verschoben, fällt sie sehr genau mit der Kurve $p = 1$ zusammen. Ebenso bringt eine Verschiebung von 0,0276 Volt die Kurve $p = 1$ zur Wirkung mit der Kurve $p = 10$. Für die Kurven $p = 10$ und $p = 50$ muß man einen Unterschied machen zwischen dem aufsteigenden und dem absteigenden Aste. Für den ersten ist die Verschiebung 0,0240, für den letzten 0,0197 Volt.

Bezeichnen wir mit E_p eine $^1/_1$-normale Lösung von Salpetersäure mit p Gramm Quecksilber im Liter, haben wir nach Lippmann

$$E_p \,|\, \mathrm{Hg} + V_p = E_1 \,|\, \mathrm{Hg} + V_1 .$$

Für Werte von p, die zwischen 1 und 10 liegen, dürfen wir nach dem Vorhergehenden setzen

$$V_p = V_1 + 0{,}0276 \log p ,$$

und

$$\mathrm{Hg} \,|\, E_p = \mathrm{Hg} \,|\, E_1 + 0{,}0276 \log p .$$

Es ist dies ein Ausdruck von derselben Form als der von Nernst[1]) gegebene. Auch der Zahlenfaktor 0,0276 stimmt mit der Theorie einigermaßen überein. Nach Nernst wird die Potentialdifferenz zwischen Quecksilber und Merkuronitrat durch

$$V = \frac{R\,T}{n} \log p$$

gegeben. Nehmen wir mit Ogg[2]) an, daß $n = 2$ sei, dann wird $V = 0{,}029$ Volt.

§ 3. Wir haben gesehen, daß Lippmann ursprünglich der Meinung gewesen ist, daß sein Gesetz auch für Amalgam gültig sei. Quantitative Belege dafür hat er nicht gegeben; solche verdanken wir dagegen Gouy.[3]) Mittels des Quadrantelektrometers und des Kapillarelektrometers bestimmt er in gewöhnlicher Weise die Funktion

$$C = f(V(.$$

1) W. Nernst, Beilage zu Wied. Ann. 1896.
2) A. Ogg, Zeitschr. f. phys. Chem. **27**. p. 285. 1898.
3) M. Gouy, Compt. rend. **114**. p. 22. 1890.

Dann wird das Quecksilber des Elektrometerrohres durch Amalgam ersetzt, sonst bleibt alles wie vorher. Mißt er nun die Potentialdifferenz V und die Oberflächenspannung C, so findet er, daß gleiche Werte von V auch gleiche von C ergeben, gleichgültig ob man mit Quecksilber oder mit Amalgam arbeitet. Er hat in dieser Weise Amalgame von Zink, Kadmium, Blei, Zinn, Wismut, Silber und Gold untersucht, doch ist das Gesetz nach ihm nur für sehr schwache Amalgame gültig. Als Elektrolyt wurde verdünnte Schwefelsäure verwendet.

Gegen die Beweiskraft der Versuche Gouys wurde sogleich von Pellat[1]) protestiert. Daß Gouys Versuche mit Gold- und Silberamalgam nichts beweisen, muß wohl zugegeben werden; dagegen kann ich nicht einsehen, daß die übrigen Versuche nicht entscheidend seien.

Gouy[2]) widerlegt die Bemerkungen von Pellat, und fügt noch hinzu, daß er seine Versuche mit Anwendung von Lösungen von Kali, schwefelsaurem Natron, salpetersaurem Ammoniak wiederholt hat und immer mit demselben Erfolge.

Pellat[3]) hält dagegen seine Einwendungen aufrecht.

Von späteren Untersuchungen über Amalgame sind besonders die von Rothmund[4]) ausgeführten in diesem Zusammenhange von Bedeutung. Er füllt das Kapillarelektrometer mit einem Elektrolyten E und einem Amalgam A_1. Nun bestimmt er die elektromotorische Kraft V_1, die nötig ist, um die maximale Oberflächenspannung hervorzubringen. Mit Beibehaltung des Elektrolyten, aber mit einem anderen Amalgam A_2 findet er für die maximale Oberflächenspannung beim Potential V_2. Gehen wir von dem Lippmannschen Gesetze aus, dann haben wir

$$E|A_1 + V_1 = E|A_2 + V_2 .$$

Indem er nun zugleich die elektromotorische Kraft e des Elementes

$$A_1|E|A_2 = e$$

bestimmte, fand er wirklich in den meisten Fällen $e = V_1 - V_2$.

1) H. Pellat, Compt. rend. **114.** p. 164. 1890.
2) l. c. p. 343.
3) l. c. p. 464.
4) V. Rothmund, Zeitschr. f. phys. Chem. **15.** p. 1. 1894.

Digitized by Google

Von den späteren Arbeiten über das Verhalten der Amalgame im Kapillarelektrometer sind besonders die von G. Meyer und W. Palmaer[1]) zu nennen. Der Letztgenannte gibt eine Übersicht über die mit Amalgam von den verschiedenen Forschern gewonnenen Resultate.

§ 4. Ich werde nun zur Beschreibung meiner Versuche über das Lippmannsche Gesetz übergehen. Zuerst sei nur von reinem Quecksilber die Rede; der Elektrolyt sei verdünnte Schwefelsäure. Die beiden Quecksilbermassen des Elektrometers seien metallisch verbunden; der Meniskus zeigt sich in dem mit Okularmikrometer versehenen Mikroskope des Instrumentes bei der Einteilung C^0. Werden nun wachsende elektromotorische Kräfte V, V', V'', die mittels des Quadrantelektrometers gemessen werden, zwischen die Quecksilbermassen eingeschoben, verschiebt sich das Bild des Meniskus nach oben und wir observieren die Einstellungen des Meniskus am Mikrometer; sie seien mit C, C', C'' bezeichnet. Wir haben somit

Elektromotorische Kräfte 0, V, V', V' . . . ,
Einstellung des Meniskus C^0, C, C', C'' . . . .

Nun überlassen wir das Kapillarelektrometer sich selbst, doch so, daß die beiden Quecksilbermassen in Verbindung mit dem Quadrantelektrometer sind. Wir sehen dann, daß ihre Potentialdifferenz langsam abnimmt, und zu derselben Zeit sinkt der Meniskus wieder. Wir messen nun die den Potentialdifferenzen V'', V', V, 0 entsprechenden Einstellungen c'', c', c, C^0 am Okularmikrometer und finden dadurch $c''=C''$, $c'=C'$ etc.

Bei den wirklichen Versuchen zeigte es sich bequemer, die Versuche in der entgegengesetzten Ordnung auszuführen. Zuerst wurde zu einer ziemlich hohen Spannung, z. B. 1 Volt, polarisiert. Dann wurde der Apparat sich selbst überlassen und sowohl die Potentialdifferenz V als auch die Einstellung C des Meniskus observiert. Demnächst bestimmte ich durch Ostwalds Meßbrücke die den Potentialen V entsprechenden Einstellungen C des Meniskus, und es zeigte sich dann, daß durchweg c gleich C sei. Die folgenden Beispiele lassen wohl keinen Zweifel darüber.

---

1) W. Palmaer, Zeitschr. f. phys. Chem. **36**. p. 665. 1901.

Digitized by Google

Quecksilber und Schwefelsäure (spez. Gew. 1,19).

V Volt	c	C	V Volt	c	C
0,2	35,3	35,3	0,42	44,0	43,3
0,3	59,4	59,4	0,5	63,0	61,3
0,4	80,0	79,0	0,5	63,5	63,0
			0,6	82,5	81,2
0,4	80,0	59,5	0,6	81,8	81,4
0,5	93,0	92,5	0,7	84,5	84,3
0,86	95,2	95,2			

Salzsäure (spez. Gew. 1,05).

V Volt	c	C	V Volt	c	C
0,1	53,5	53,1	0,4	40,5	40,4
0,2	79,4	79,6	0,5	48,0	48,0
0,3	99,0	98,8			

Kalilösung, KOH, $^1/_1$ n.

V Volt	c	C
0,3	84,5	82,8
0,4	85,0	85,0
0,5	81,0	80,4
0,6	73,5	72,8
0,7	61,5	61,9

Cyankalium, KCN, $^1/_1$ n.

V Volt	c	C
0,1	90,6	90,4
0,2	79,0	78,8
0,3	64,0	63,4
0,4	45,0	45,0
0,6	94,0	93,2
0,7	63,7	63,0

Kaliumkarbonat, $^1/_2$ K_2CO_4, $^1/_1$ n.

V Volt	c	C
0,1	77,0	76,0
0,2	80,0	80,0
0,3	76,5	76,8
0,4	70,0	70,2

Für den absteigenden Ast der Lippmannschen Kurve läßt das Gesetz sich nicht in dieser Weise prüfen, indem der Meniskus sogleich die maximale Oberflächenspannung annimmt, wenn die polarisierende Kraft verschwindet.

Diese Versuche lehren, daß die Oberflächenspannung allein durch die Potentialdifferenz bestimmt ist, gleichgültig ob diese durch eine äußere elektromotorische Kraft oder durch die Einwirkung der im Elektrolyten und im Quecksilber gelösten

Digitized by Google

Dekompositionsprodukte der vorhergehenden Elektrolyse hervorgebracht wird.

§ 5. In den in § 4 beschriebenen Versuchen sinkt die elektromotorische Kraft ziemlich geschwind zu 0 Volt herab. Anders verhält es sich, wenn der Elektrolyt ein Salz eines der Metalle ist, die das Wasser nicht zersetzen, z. B. Kupfer, Blei, Zink. Mit kathodischer Polarisation bildet sich dann ein Amalgam des betreffenden Metalles, das Potential sinkt bald zu einem Werte herab, der der elektromotorischen Kraft der Elemente

Amalgam | Metalllösung | Quecksilber

gleich ist. Von da ab ist das Sinken des Potentiales durch die Menge des gelösten Metalles bestimmt. Bei diesen Versuchen zeigte es sich, daß der Meniskus sehr wenig beweglich war, wenn die Lösungen neutral waren; dagegen ward er frei beweglich, wenn die Lösungen sauer gemacht wurden.

Die Versuche wurden in der folgenden Weise ausgeführt. Zuerst trieb die elektromotorische Kraft K das Metall in t Minuten ins Quecksilber des Elektrometerrohres hinein. Dann wartete ich, bis der Meniskus einigermassen ruhig geworden war, und beobachtete nun mittels des Quadrantelektrometers die Potentialdifferenz V und die Einstellung c des Meniskus am Okularmikrometer des Mikroskopes. Endlich wurde mittels Meßbrücke mit Quadrantelektrometer die der Potentialdifferenz V entsprechende Einstellung C bestimmt.

Kupfersulfat und Schwefelsäure.

K	t	V	c	C
Volt	Min.	Volt		
0,1	2	0,092	45,0	45,2
0,2	1	0,160	70,0	70,0
0,4	1	0,260	90,0	90,0
0,6	2	0,260	90,0	90,0
0,8	3	0,260	90,0	90,0

Bleinitrat und Salpetersäure.

K	t	V	c	C
Volt	Min.	Volt		
0,2	1	0,090	56,0	57,6
0,6	3	0,220	62,5	62,2
1,0	2	0,840	96,0	95,4

Digitized by Google

Zinksulfat und Schwefelsäure.

K	t	V	c	C
Volt	Min.	Volt		
0,6	1	0,260	93,0	92,8
0,8	3	0,240	94,8	94,8
1,0	2	0,380	62,5	62,5
1,2	2	0,640	83,5	83,0

Die hier gegebenen Werte von K und V sind etwa $^1/_2$ Proz. zu klein. Die unter c und C gegebenen Werte in verschiedenen Horizontalreihen sind nicht immer vergleichbar; wegen des kleinen Gesichtsfeldes des Mikroskopes muß die Druckhöhe im Elektrometerrohre bisweilen geändert werden.

§ 6. Die in §§ 4 und 5 beschriebenen Versuche zeigen, daß die Oberflächenspannung bei gegebener Potentialdifferenz für denselben Elektrolyt und dasselbe Amalgam bez. Quecksilber unabhängig ist von der Weise, in welcher die Potentialdifferenz hervorgebracht wird. Die Hauptsache ist aber nachzuweisen, daß bei gegebener Potentialdifferenz und gegebenen Elektrolyt die Potentialdifferenz unabhängig ist von der Natur des im Quecksilber gelösten Amalgams. Nach vielen Versuchen habe ich gefunden, daß die von Gouy benutzte Methode die beste ist. Ich verfuhr dabei in dieser Weise. Zuerst wurde das Kapillarelektrometer mit Quecksilber in gewöhnlicher Weise gefüllt, dann die den Potentialdifferenzen V entsprechenden Druckhöhen gemessen. Nun senkte ich den beweglichen Behälter P des Kapillarelektrometers so weit, daß das meiste Quecksilber aus dem Druckrohre R in den Behälter hinüberfloß. Dann goß ich etwas Amalgam in das Rohr R und hob wieder den Behälter P, wodurch Amalgam und Quecksilber vermischt wurden. Wird P weiter gehoben, strömt zuerst Quecksilber, dann Amalgam aus dem Kapillarrohre des Instrumentes in den unteren Behälter hinab. Wegen dieses Umstandes wurde dieser Behälter B_1 mit einem anderen Behälter B_2 durch ein enges Rohr verbunden; sowohl die Behälter als das Verbindungsrohr wurden mit dem Elektrolyt gefüllt; natürlich war außerdem etwas Quecksilber am Boden der beiden Behälter. Die folgenden Messungen geben die beobachtete Potentialdifferenz zwischen dem Amalgam im Kapillarrohr und dem Quecksilber im Behälter B_2.

Digitized by Google

Zuerst machte ich den Versuch mit Quecksilber bez. Bleiamalgam in verdünnter Schwefelsäure vom spezifischen Gewicht 1,19. Zu den abgelesenen Höhen C ist überall 160 mm zu addieren, um die wirklichen Druckhöhen zu erhalten. Die Potentialdifferenzen V sind mit 1,006 zu multiplizieren, um wahre Volt zu erhalten.

Quecksilber in verdünnter Schwefelsäure (spez. Gew. 1,19).

V	C	V	C
Volt	mm	Volt	mm
0,00	163,7	0,70	295,2
0,10	194,1	0,80	302,3
0,20	219,3	0,90	306,5
0,30	240,4	1,00	307,0
0,40	258,3	1,10	303,7
0,50	273,0	1,20	297,3
0,60	285,2		

Nun wurden in der oben beschriebenen Weise immer stärkere Amalgame mit der Schwefelsäure in Berührung gebracht und die Potentiale V, auf die es sich von selbst einstellte, mittels des Quadrantelektrometers, sowie auch die entsprechenden Druckhöhen c gemessen.

V	c	C	Diff.
Volt	mm	mm	
0,070	186,3	185,6	0,7
0,120	200,5	199,6	0,9
0,110	196,6	196,8	−0,2
0,130	202,0	202,2	−0,2
0,170	212,7	212,3	0,4
0,177	214,4	214,0	0,4
0,192	217,8	217,5	0,3

Die unter C angeführten Druckhöhen sind aus den obigen Versuchen mit Quecksilber berechnet unter der Annahme, daß die Lippmannsche Kurve für Potentiale zwischen 0,00 und 0,20 Volt als eine Parabel betrachtet werden konnte. Man muß wohl zugeben, daß das Bleiamalgam und das Quecksilber für gleiche Potentialdifferenzen auch dieselbe Oberflächenspannung haben.

Nach längerer Ausströmung kam stärkeres Amalgam in

Berührung mit der Schwefelsäure. Mit diesem Amalgam erhielt ich die folgenden Resultate.

V Volt	c mm	C mm	Diff.
0,590	284,6	284,1	0,5
0,575	283,2	282,4	0,8
0,558	280,9	280,4	0,5
0,546	279,0	278,9	0,1

Die Abnahme des Potentiales rührt von der Lösung des Bleies in der Schwefelsäure her. Wie gering auch diese Löslichkeit ist, wird sie doch hier sehr wirksam werden, weil das Amalgam, mit welchem das Quecksilber des Kapillarelektrometers vermischt wurde, nur 0,1 Proz. Blei enthielt. Da das Amalgam im Elektrometerrohre im Sinken war, muß man erwarten, daß die Höhen c zu klein ausfallen werden, was auch der Fall ist.

Endlich wurde das Amalgam mit den in der folgenden Tabelle unter V angegebenen elektromotorischen Kräften polarisiert. Die entsprechenden Höhen finden sich unter c in der folgenden Tabelle. Sie fallen fast völlig zusammen mit den Höhen C, die wir früher für reines Quecksilber gefunden haben.

V Volt	C mm	C mm	Diff.
0,6	285,2	285,2	0,0
0,8	302,1	302,3	−0,2
1,0	306,9	307,0	−0,1
1,2	297,7	297,3	+0,4

Indem ich nun das Kapillarelektrometer sich selbst überließ, fand ich

V	c	C
0,867 Volt	305,8 mm	305,4 mm

wo C aus den Höhen 0,7, 0,8, 0,9 (für Quecksilber) berechnet ist. Später wurde gemessen:

0,806 Volt	302,1 mm	302,6 mm

§ 7. Ähnliche Versuche wurden mit Zinn-, Kadmium- und Zinkamalgam ausgeführt. Es genüge, die Resultate kurz anzugeben.

Digitized by Google

1. Zinnamalgam in verdünnter Schwefelsäure (spez. Gew. 1,19).

Zuerst wurde die Lippmannsche Kurve für Hg und Schwefelsäure in gewöhnlicher Weise bestimmt, aus welcher die den verschiedenen Potentialdifferenzen V entsprechenden Einstellungen C berechnet werden konnten. Dann wurde Zinnamalgam zugesetzt und Potentialdifferenzen und Einstellungen c gemessen. In dieser Weise wurde gefunden:

V Volt	c mm	C mm	Diff.
0,295	312,3	310,8	1,5
0,270	307,1	305,4	1,7
0,245	299,5	299,7	−0,2
0,200	290,0	289,1	0,9
0,180	284,1	284,1	0,0
0,145	275,5	274,7	0,6

Nach Zusatz von mehr Zinnamalgam:

0,455	342,5	340,6	1,9
0,410	333,1	333,2	−0,1
0,400	332,1	331,4	0,7
0,370	327,3	325,9	1,4

Mit etwas stärkerem Amalgam:

0,705	372,9	372,2	0,7
0,719	373,7	373,7	0,0

Wird das Zinnamalgam polarisierenden Kräften unterworfen, so verhält es sich völlig wie Quecksilber, wie die folgenden Beobachtungen zeigen.

V Volt	c mm	C mm	Diff.
0,8	378,7	378,9	−0,2
1,0	381,7	381,7	0,0
1,2	368,6	368,6	0,0

2. Kadmiumamalgam in $^1/_1$ n-Schwefelsäure mit Merkurosulfat.

V Volt	c mm	C mm	Diff.
0,985	248,4	248,0	0,4
1,005	247,6	247,4	0,2
1,048	245,9	246,0	−0,1
1,060	244,1	245,5	−1,4

3. Zinkamalgam in verdünnter Schwefelsäure (spez. Gew. 1,19).

Wegen der großen Löslichkeit des Metalles waren die Resultate ziemlich unsicher, nur mit relativ starken Amalgamen waren konstante Resultate zu erhalten. Ich fand z. B. mit einem Amalgam, für welchen

$$\text{ZnAmalgam} \mid \text{Hg} = 1{,}380 \text{ Volt}$$

war:

V	c	C	Diff.
Volt	mm	mm	
1,300	197,2	197,0	0,2
1,200	204,6	204,1	0,5

Mit einem etwas stärkeren Amalgam, für welches

$$\text{ZnAmalgam} \mid \text{Hg} = 1{,}445 \text{ Volt}$$

war, wurden die Druckhöhen c im Kapillarelektrometer gemessen, wenn die Potentialdifferenz zwischen dem Amalgam und dem Quecksilber mittels eingeschobener elektromotorischer Kräfte auf die unter V angegebenen Werte gebracht wurde. Unter C finden sich die Druckhöhen, die gemessen wurden, indem das Kapillarelektrometer mit reinem Quecksilber gefüllt war. Um die wahren Druckhöhen zu erhalten, ist überall 167 mm zu addieren.

V	c	C	Diff.	V	c	C	Diff.
Volt	mm	mm		Volt	mm	mm	
0,0	—	92,2		0,9	210,8	210,2	0,6
0,1	—	117,1		1,0	211,5	210,9	0,6
0,2	137,8	137,9	−0,1	1,1	208,9	208,6	0,3
0,3	155,6	155,2	0,4	1,2	204,2	204,1	0,1
0,4	171,3	169,6	1,7	1,3	197,0	197,0	0,0
0,5	183,7	181,9	1,8	1,4	187,5	189,0	−1,5
0,6	193,2	192,1	1,1	1,5		178,7	
0,7	200,9	200,3	0,6	1,6		166,6	
0,8	206,9	206,9	0,0	1,7			

§ 8. Wie man sieht, bestätigen meine Versuche das Gouysche Gesetz: Die Oberflächenspannung zwischen einem gegebenen Elektrolyten und verschiedene (verdünnte) Amalgame ist allein abhängig von der Potentialdifferenz; die Natur des im Quecksilber enthaltenen Metalles kommt gar nicht in Frage.

Digitized by Google

Dagegen scheint es mir unwahrscheinlich zu sein, daß das allgemeinere Lippmannsche Gesetz gültig sei; daß nämlich die Oberflächenspannung ganz allgemein durch die Potentialdifferenz bestimmt sei. Man geht gewöhnlich von der Annahme aus, daß die Oberflächenspannung teils durch die von Laplace eingeführten Anziehungen benachbarter Moleküle, teils durch galvanische Polarisationen bestimmt sei. Aber diese Auffassung gibt gar keinen Anhaltspunkt für das Lippmannsche Gesetz. Zwar steht, wie mir scheint, nichts im Wege für die Annahme, daß die von Laplace eingeführten Kräfte elektrischer Natur seien, veranlaßt durch Anziehungen zwischen Anionen und Kathionen; doch bringt diese Annahme uns ebensowenig zu dem Lippmannschen Gesetz in seiner Allgemeinheit zurück.

(Eingegangen 6. Januar 1905.)

10. *Über den Einfluß der Magnetisierung auf die thermische Leitfähigkeit des Nickels;* von G. Schmaltz.

Die Frage der Änderung des thermischen Leitvermögens im Magnetfelde hat durch neuere Arbeiten einen bemerkenswerten Zusammenhang mit der Elektronentheorie und dadurch erneute Aufmerksamkeit gefunden.[1])

Für paramagnetische Körper ist die Erscheinung meines Wissens bis jetzt nur bei Eisen untersucht und kann, trotz der zum Teil widersprechenden älteren Untersuchungen[2]) nach den Untersuchungen von Schweitzer[3]) als sicher nachgewiesen gelten.

Die Einwände, die Lafay[4]) gegen die de Sénarmontsche Methode erhoben hat, sind, wie folgende Untersuchung zeigt, wenigstens für die hier angewandte Modifikation der Methode nicht als stichhaltig zu betrachten.

Ob bei Nickel ein Wendepunkt der Kurve der Wärmeleitfähigkeiten bei steigender Magnetisierung vorhanden ist, wie ihn Barlow[5]), Dongier[6]), Knott und Ross[7]) für den analogen elektrischen Effekt nachweisen, konnte im Verlauf vorliegender Untersuchung nicht nachgewiesen werden.

---

1) D. A. Goldhammer (Wied. Ann. **31.** p. 383 ff. 1887) bemerkt: Die Untersuchung der Änderung der Wärmeleitfähigkeit müsse daher besonders auf Wismut und Nickel ausgedehnt werden.

2) Zusammenstellung bei G. Wiedemann, Elektrizität. 2. Aufl. Bd. III. § 1070 ff.; vgl. auch D. Korda, Compt. rend. **128.** p. 418 ff. u. 575. 1899.

3) A. Schweitzer, Inaug.-Diss. Zürich 1900. 61 S.

4) A. Lafay, Compt. rend. **136.** p. 1508. 1903.

5) G. Barlow, Proc. Roy. Soc. **71.** p. 30—42. 1902; Beibl. **27.** p. 475. 1903.

6) R. Dongier, Soc. franç. de phys. Nr. 188. p. 3. 1903; Beibl. **27.** p. 677. 1903.

7) C. G. Knott u. P. Ross, Edinb. Proc. **24.** p. 501. 1903; Beibl. **28.** p. 438. 1904.

Digitized by Google

Zur Untersuchung wurde die de Sénarmontsche Methode in der Modifikation von Röntgen[1]) benutzt.

Die untersuchte Nickelplatte stammte aus dem Nickelwalzwerk von Basse & Selve, Altena, Westfalen.

Eine chemische Analyse[2]) ergab einen Reingehalt von 98,9 Proz. Ni.

Daneben waren noch Spuren von Kupfer, Mangan und Eisen, letzteres in etwas größerer Menge, nachzuweisen. Das spezifische Gewicht der Platte fand sich zu 8,873.

Die Platte war 110×100 mm groß, 5 mm stark und hochglänzend poliert. In der Mitte war ein ca. 7 mm starkes Gewinde eingeschnitten, in welches ein 5 mm starkes Messingrohr mit aufgelötetem Ringe paßte. Durch das Rohr wurde Wasserdampf zur Heizung geleitet. Die Schraube des Rohres paßte so fest in die Platte und wurde stets so stark angezogen, daß ein ungleichmäßiger Wärmeaustausch nach verschiedenen Richtungen der Platte kaum zu befürchten war.

Es war noch auf verschiedene andere Weise versucht worden, die Platte von einem Punkt aus zu heizen. So wurde sie auf die amalgamierte Endfläche eines rechtwinklig nach oben gebogenen Messingstabes aufgelegt, der unter das Brett, auf dem die Platte lag, geführt und dort geheizt wurde. Weiterhin wurde versucht, eine geheizte spitze Feder von unten her auf die Platte aufdrücken zu lassen. Auch dies bewährte sich nicht. Eine anscheinend besonders für kleine Kristalle recht brauchbare Methode ist die, mit Hilfe eines Prismas oder Spiegels und einer großen Linse von unten her auf die Mitte der berußten Platte das Bild eines Kohlelichtbogens, aus dem man dann ein geeignetes Stück herausblendet, zu entwerfen. Die Methode gab mit Glasplatten kleine, außerordentlich scharfe regelmäßige Kurven. Für Metalle scheint sie kaum brauchbar zu sein.

Auf dem Rand der Platte war ein quadratischer Schutzring von Zinkblech gegen Strahlungseinflüsse oder von außen

1) W. C. Röntgen, Pogg. Ann. **151.** p. 603. 1874.

2) Für die gütige Ausführung derselben im chemisch-technologischen Laboratorium der Hochschule bin ich Hrn. Prof. Häussermann zu besonderem Danke verpflichtet.

kommende Luftströme aufgelegt. Auf diesen war eine durchbohrte Glasplatte gesetzt.

Zwischen den Polschuhen und der Platte verhinderten mehrere Lagen Fließpapier den Wärmeabfluß.

Die Platte lag auf den flachen Polschuhen des Ruhmkorffschen Elektromagneten an beiden Seiten ca. 2 mm auf.

Die Behauchung der Platte wurde anfänglich mit einem Luftstrom vorgenommen, der durch siedendes Wasser gepreßt war. Es zeigte sich jedoch, daß die durchaus unregelmäßige Form der so erzeugten Kurven auf diese Methode der Behauchung zurückzuführen war, da die geringste Ungleichheit in der Größe der niedergeschlagenen, mikroskopisch kleinen Tropfen die Kurven ungünstig beeinflußt. Eine durchaus zuverlässige Behauchung wurde sodann in der Weise erzielt, daß man die Platte in Eis 1—2 Min. lang abkühlte und sich dann von selbst mit Wasserdampf aus der Atmosphäre beschlagen ließ. Die so erzeugten Tropfen sind unter dem Mikroskop betrachtet ganz gleichmäßig 0,02—0,03 mm groß. Eine Hauptbedingung regelmäßiger Kurvenbildung ist allerdings gleichmäßige Oberflächenbeschaffenheit, die durch öftere Reinigung mit warmer Kalilauge und destilliertem Wasser erzielt wurde. Nach der Ausbildung der Kurven und Unterbrechen des Dampfstromes wurde das bei ca. 120° getrocknete und im Exsiccator aufbewahrte Lykopodium aufgestreut. Dann wurde die Platte abgeklopft und bei schwacher Vergrößerung unter dem Komparator ausgemessen. Der Durchmesser der Kurven betrug ca. 30—50 mm.

Zu den Hauptversuchen wurde aus der Platte durch schwaches Glühen jede Spur von remanentem Magnetismus entfernt. Es wurden dann in der angegebenen Weise je zwölf Kurven erzeugt, von denen jeder der vier Durchmesser je dreimal ausgewertet wurde. Es waren zu dem Zwecke auf der Platte durch den Mittelpunkt je vier Linien unter 45° gezogen. Ebenso wurden bei erregtem Magnete zwölf Kurven erzeugt und gemessen, wobei die Platte in derselben Weise — Durchmesser Nr. 1 senkrecht zu den Kraftlinien — orientiert war. Die mittlere Stärke des erzielten Feldes betrug, mit der Himstedt-Stengerschen Methode gemessen, ca. 1200 C.G.S.

Digitized by Google

Die Berechnung wurde in folgender Weise vorgenommen: Es seien d_1, d_2, d_3, d_4 die Mittelwerte aus der dreimaligen Messung jedes der vier Durchmesser. Dann finden sich die prozentischen Abweichungen der drei letzten in bezug auf d_1, der äquatorial orientiert war, zu

$$\frac{d_2 - d_1}{d_1}\,100, \qquad \frac{d_3 - d_1}{d_1}\,100 \text{ etc.}$$

Diese prozentischen Abweichungen sollten für alle Kurven innerhalb des magnetischen bez. unmagnetischen Zustandes dieselben Werte haben. Sie finden sich samt den aus ihnen berechneten Fehlern in Tab. I und II. Diese Fehler sind offen-

Tabelle I.

Nickelplatte — unmagnetisch.

Nr. der Kurve	d_1	d_2	d_3	d_4	Abweichung gegen d_1 in Proz. $100\,\frac{d_2-d_1}{d_1}$	$100\,\frac{d_3-d_1}{d_1}$	$100\,\frac{d_4-d_1}{d_1}$
1	40,2	40,0	38,2	39,4	−0,5	−4,9	−1,8
2	35,9	35,8	34,6	35,6	−0,3	−3,7	−0,9
3	39,5	39,4	39,1	39,7	−0,3	−1,0	+0,6
4	37,8	37,7	37,9	36,7	−0,4	−0,1	−3,0
5	30,9	31,2	30,2	31,4	+0,8	−1,8	+1,8
6	44,1	44,5	43,9	44,2	+1,0	−0,5	+0,3
7	45,0	45,3	43,4	44,7	+0,6	−3,4	−0,5
8	41,0	42,3	40,2	41,5	+3,2	−1,9	+1,1
9	38,7	39,0	38,9	39,0	+0,7	+0,6	+0,8
10	45,6	46,1	44,0	44,5	+1,2	−3,4	−2,3
11	42,8	42,1	42,3	44,3	−1,8	−1,2	+3,5
12	41,1	42,0	40,9	43,4	+1,9	−0,6	+5,6
				Mittelwert:	**+0,6**	**−1,82**	**+0,43**
				Zugehöriger mittlerer Fehler f =	±0,4	±0,4	±0,6

bar in ganz geringem Grade von eigentlichen Beobachtungsfehlern bedingt, sondern in der Hauptsache auf nie ganz auszuschließende, stets wechselnde äußere Einflüsse zurückzuführen, die die Kurvenausbildung zu stören geeignet sind. Ihre Berechnung gibt uns daher ein Maß für die Gleichförmigkeit der letzteren. Die Differenzen der Mittel aller prozentischen Abweichungen stellen — innerhalb der berechneten

Fehlergrenze des Resultates — die Gestaltsänderung der mittleren Kurve durch das Magnetisieren dar. Sie finden sich in Tab. III. Die nach Tab. I schon im unmagnetischen Zustand der Platte vorhandene ausgesprochene Anisotropie dürfte sich vielleicht auf den Walzvorgang zurückführen lassen. Ein schon vorhandener magnetischer Zustand war bestimmt nicht nachzuweisen.

Tabelle II.

Nickelplatte — magnetisch.

(Durchmesser 1 senkrecht zu den Kraftlinien.)

Nr. der Kurve	d_1	d_2	d_3	d_4	$100\,\frac{d_2-d_1}{d_1}$	$100\,\frac{d_3-d_1}{d_1}$	$100\,\frac{d_4-d_1}{d_1}$
1	43,6	42,4	41,1	43,2	−2,8	−5,6	−0,9
2	46,9	45,5	43,4	44,0	−3.0	−7,4	−6,1
3	42,7	41,7	41,4	41,8	−2,3	−3,0	−2,0
4	45,7	44,8	44,0	46,0	−2,1	−3,7	+0,5
5	47,9	48,0	46,4	47,2	+0,2	−3,2	−1,4
6	48,7	47,0	46,1	47,0	−3,5	−5,4	−3,6
7	44,4	43,5	41,7	42,2	−2,1	−6,2	−5,0
8	45,8	46,3	44,2	45,1	+0,9	−3,5	−1,7
9	44,7	44,0	42,8	44,0	−1,6	−4,4	−1,6
10	45,3	44,3	42,7	44,4	−2,2	−5,7	−2,1
11	48,9	49,7	47,8	49,2	+1,9	−2,1	+0,5
12	50,2	50,8	50,0	50,7	−1,1	−0,4	+0,8
				Mittelwert:	**−1,28**	**−4,22**	**−1,12**
				Zugehöriger mittlerer Fehler f =	**±0,3**	**±0,3**	**±0,4**

Tabelle III.

Nickelplatte.

Mittlere Gestaltsänderung der Kurven beim Magnetisieren.

	Mittelwert von:		
	$100\,\frac{d_2-d_1}{d_1} \pm f_1$	$100\,\frac{d_3-d_1}{d_1} \pm f_2$	$100\,\frac{d_4-d_1}{d_1} \pm f_3$
Ohne Magnetisierung	+0,57 ± 0,4	−1,82 ± 0,4	−0,43 ± 0,6
Mit Magnetisierung	−1,28 ± 0,3	−4,22 ± 0,3	−1,12 ± 0,4
Differenz und mittlerer Fehler des Resultates	**−1,85 ± 0,5**	**−2,40 ± 0,5**	**−1,55 ± 0,8**

Digitized by Google

Unter der Voraussetzung, daß die Radien der Kurven direkt proportional sind den Wärmeleitfähigkeiten in deren Richtung [1]), finden sich die thermischen Leitfähigkeiten k_2, k_3, k_4 in der Richtung der Radien r_2, r_3, r_4 wie folgt:

$$k_2 = k_1 \cdot \frac{(100 - 1{,}85)^2}{100^2} = k_1 \cdot 0{,}9624 \pm 0{,}0098\, k_1 ,$$

also die Änderung der Leitfähigkeit in der Richtung von r_2

$$\Delta_{k_2} = \mathbf{3{,}76\ Proz. \pm 0{,}98\ Proz.;}$$

in derselben Weise berechnet sich aus Tab. III

$$\Delta_{k_3} = \mathbf{4{,}74\ Proz. \pm 0{,}97\ Proz.}$$

und

$$\Delta_{k_4} = \mathbf{2{,}98\ Proz. \pm 1{,}48\ Proz.}$$

Leider erlaubt die vorliegende Methode offenbar nur eine angenäherte quantitative Bestimmung der Totaländerung der thermischen Leitfähigkeit, als welche die eben erhaltenen Zahlenwerte zu betrachten sind.

Ob diese Differenzen aber auf eine Änderung des Wärmeleitvermögens nur in der Richtung einer der beiden Achsen — parallel oder senkrecht zu den Kraftlinien — zurückzuführen sind, oder ob sie sich aus zwei in beiden Achsen und zwar im entgegengesetzten Sinne auftretenden Wirkungen zusammensetzen [2]), darüber gibt uns die Methode ersichtlicherweise keinen Aufschluß.

Zur Prüfung der Einwände, die Lafay [3]) gegen die Methode erhoben hat, wurde eine Messingplatte, von der man offenbar annehmen durfte, daß sie den fraglichen Effekt nicht in meßbarer Weise zeigen werde, unter denselben Versuchsbedingungen wie die Nickelplatte untersucht. Die Platte zeigte bei einer Prüfung an einem empfindlichen Wiedemannschen Galvano-

1) Vgl. P. Jannettaz, Compt. rend. **99.** p. 1022. 1884.

2) Für diese Annahme spricht vielleicht die Beobachtung Bambergers (Inaug.-Dissertation Berlin 1901), der für das elektrische Leitvermögen bei Nickel eine Verringerung senkrecht zu den Kraftlinien und eine Vergrößerung in der Richtung derselben als Folge der Magnetisierung nachweist.

3) A. Lafay, Compt. rend. **136.** p. 1309 f. 1903. Eine wesentliche Stütze seiner Beobachtungen durch W. Nernst, Wied. Ann. **31.** p. 787. 1887 und E. Aschkinass, Physik. Zeitschr. **4.** p. 206. 1903 ist Lafay offenbar entgangen.

Digitized by Google

meter keinen Magnetismus. Die Ergebnisse in derselben Weise wie oben dargestellt, sind folgende:

Tabelle IV.

Messingplatte.

Mittlere Gestaltsänderung der Kurven beim Magnetisieren.

	Mittelwert aus 10 Kurven		
	$100\,\frac{d_3-d_1}{d_1} \pm f_1$	$100\,\frac{d_3-d_1}{d_1} \pm f_2$	$100\,\frac{d_4-d_1}{d_1} \pm f_3$
Ohne Magnetisierung	$-0{,}74 \pm 0{,}49$	$-1{,}12 \pm 0{,}84$	$-0{,}84 \pm 0{,}76$
Mit Magnetisierung	$-0{,}08 \pm 0{,}70$	$+0{,}62 \pm 0{,}67$	$+0{,}90 \pm 0{,}69$
Differenz und mittlerer Fehler des Resultates	$+0{,}66 \pm 0{,}85$	$+1{,}74 \pm 1{,}30$	$+1{,}83 \pm 1{,}02$

Wenn man den hier auftretenden Differenzen, obwohl sie hart an der Grenze der mittleren Fehler liegen, Realität zusprechen wollte, würden sie also ein Auftreten der Luftströme genau *in dem entgegengesetzten Sinne der Behauptung Lafays* andeuten und demgemäß die Größe des nachgewiesenen Effektes noch um eine Kleinigkeit erhöhen.

Weiterhin wurde noch auf anderem Wege versucht, ein Urteil über die Existenz der von Lafay behaupteten Luftströmungen zu gewinnen. Es wurde eine Mellonische Thermosäule mit ihrer einen Endfläche einmal senkrecht zur Plattenebene und zur Richtung der Kraftlinien in dem Schutzring, das andere Mal in der Platte, ebenfalls in äquatorialer Richtung, in ein zu dem Zwecke in die Platte geschnittenes Loch isoliert eingebaut.

Die Anordnung war so empfindlich, daß ein berußter, mit siedendem Wasser gefüllter Leslieseher Würfel bei 500 mm Abstand einen Ausschlag von ca. 145 Skt. ergab. Es wurde nun, nachdem die Strahlungseinflüsse der geheizten Platte das Galvanometer auf einen konstanten Wert gebracht hatten, wechselweise in bestimmten Zeiträumen das eine Mal mit, das andere Mal ohne Magnetisierung das Galvanometer abgelesen. Es ergab sich bei zwei Versuchsreihen keine Differenz zwischen magnetischem und unmagnetischem Zustand; nur bei einer Versuchsreihe, als die Säule mit ihrer Endfläche in der Ebene

Digitized by Google

der Platte lag, zeigte sich eine Abkühlung von 3,7 Skt. beim Magnetisieren, die, wenn man ihr trotz der Empfindlichkeit der Methode überhaupt Bedeutung zuspricht[1]) ebenfalls *im entgegengesetzten Sinne unseres Effektes* liegt. Es ergibt sich also auch hier dasselbe Resultat wie bei der Messingplatte.

Versuche mit der Luftpumpe, die nach Lafays Vorgange auch begonnen waren, wurden wieder abgebrochen, da das dabei erzeugte Feld wegen der Größe der zwischen die Pole einzuführenden Glasglocke offenbar zu schwach wird, um zu beweisenden Ergebnissen zu führen.

Resultate.

1. Nachweis der Brauchbarkeit der Röntgenschen Modifikation der de Sénarmontschen Methode für die fraglichen Erscheinungen.

2. Die Einwürfe Lafays sind wenigstens bei der angewandten Versuchsanordnung nicht zutreffend.

3. Nickel erleidet im Magnetfeld eine Totalverminderung seiner Wärmeleitfähigkeit in axialer Richtung gegenüber der äquatorialen von ca. 5 Proz. bei einer Feldstärke von ca. 1200 C.G.S.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer, Hrn. Prof. K. R. Koch, auch an dieser Stelle für die Anregung zu vorliegender Arbeit, sowie seine unermüdliche Unterstützung durch Rat und Tat während derselben meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Stuttgart, Physik. Institut d. Hochschule, Juli 1904.

1) Dem Sinne nach würde diese Differenz anscheinend mit der von Aschkinass, l. c. beobachteten zusammentreffen.

(Eingegangen 12. Januar 1905.)

11. *Quarzkeilkolorimeter; von F. Biske.*

Das Drehungsvermögen der Polarisationsebene beim Quarze ist größer für das violette Licht als für das rote, von der Wellenlänge λ nach dem Gesetze

$$\Delta = \frac{a}{\lambda^2} + \frac{b}{\lambda^4}$$

abhängend, und wächst für jede Farbe proportional der Dicke des durchstrahlten Quarzplättchens. Es wird also auch die zirkulare Dispersion, der Winkel zwischen den Polarisationsebenen zweier Wellenlängen, proportional der Dicke des Quarzes wachsen. Bei der Beobachtung durch das Quarzplättchen mit dem Analysator wird also nicht nur bei der Drehung des letzteren die Mischfarbe sich ändern, sondern bei jeder anderen Dicke des Quarzes eine neue Reihe der Mischfarben vorkommen. Führt man daher im Photometer[1]) am Kalorimeter statt des Quarzplättchens von einer bestimmten Dicke einen Quarzkeil ein, so läßt sich dadurch mehr Farbennuancen gewinnen.

Beobachtet man eine weiße Lichtquelle zuerst bei der Dicke des einseitig drehenden Quarzkeiles gleich der des anderseitig drehenden Quarzplättchens, also bei der zirkularen Dispersion gleich Null und bei parallelen Hauptschnitten des Polarisators und Analysators, so wird die Mischfarbe weiß; dann verschiebt man den Keil und dreht mit dem Analysator der Polarisationsebene des roten Lichtes nach, so daß der Hauptschnitt des Analysators immer mit dieser Polarisationsebene zusammenfällt, so werden die mehr brechbaren Strahlen mit immer kleinerer Komponente sich projizieren, bis bei der Dispersion gleich 90° das violette Licht verschwindet. Die Mischfarbe wandert dabei von weißer zu immer mehr rötlicher, ähnlich wie sich die Mischfarbe eines Gitterspektrums ändern würde, in welchem man, vom violetten Ende beginnend, all-

1) Zum Beispiel im Astrophotometer von Zöllner.

Digitized by Google

mählich die Farben abschwächte. Solche Farbenänderung entspricht der der Fixsterne vom ersten Typus beginnend zu weiteren folgend.

Bei der Einrichtung ist eine meßbare instrumentelle Kalorimetrie möglich. Die im Photometer mit dem Kolorimeter beobachtete Mischfarbe ist charakterisiert durch die Intensitäten ihrer Elementarfarben. Die letzteren sind zuerst abhängig von der veränderlichen Dicke des Quarzes, dessen Abschwächung als Koeffizient $e^{-\alpha d}$ vorkommt, wo α der Absorptionskoeffizient für die betreffende Farbe, d die Dicke des ganzen Quarzes ist; dann von der zirkularen Dispersion und zwar, da diese letztere für jede Farbe gleichförmig sich ändert, derselben oder der Dicke δ des dispergierend wirkenden Quarzes umgekehrt proportional; dann von dem Winkel k, den die Polarisationsebene der betreffenden Farbe mit dem Hauptschnitte des Analysators im Kolorimeter einschließt, und zwar nach dem Kosinusquadratgesetze; endlich von dem Winkel i, den der Hauptschnitt des Analysators im Photometer mit dem im Kolorimeter einschließt, ebenfalls nach dem Kosinusquadratgesetze. Bezeichnet man die Intensität jeder Elementarfarbe bei der zirkularen Dispersion zwischen den extremen Wellenlängen $\lambda . 10^6$ mm $= 759{,}4$ bez. $= 396{,}9$ gleich 90^0 und den Winkeln $k, i = 0$, mit J_0, so wird die Intensität jeder anderen Elementarfarbe in der beobachteten Mischfarbe

$$J_1 = J_0 . e^{-\alpha (d_1 - d_0)} . \frac{\delta_0}{\delta_1} \cdot \mathrm{Cos}^2 k_1 \cdot \mathrm{Cos}^2 i_1$$

sein, und das Verhältnis der Intensitäten gleicher Elementarfarben in zwei verschiedenen Mischfarben

$$\frac{J_1}{J_2} = e^{-\alpha (d_1 - d_2)} . \frac{\delta_2}{\delta_1} . \frac{\mathrm{Cos}^2 k_1}{\mathrm{Cos}^2 k_2} . \frac{\mathrm{Cos}^2 i_1}{\mathrm{Cos}^2 i_2} .$$

Zum Beispiel für rotes Licht von der Wellenlänge $\lambda . 10^6$ mm $= 759{,}4$, wenn D die Dicke des Quarzplättchens und dasselbe kompensierenden Keiles ist, wird bei

$d_1 = d_0 = D + 2{,}34$ mm, $\delta_1 = \delta_0 = 2{,}34$ mm, $k_1 = 0^0$, $i_1 = 0^0$

und

$d_2 = D + 4{,}67$ mm, $\delta_2 = 4{,}67$ mm, $k_2 = 0^0$, $i_2 = 0^0$

das Verhältnis

$$\frac{J_1}{J_2} = 2 . e^{2{,}34 \text{ mm} . \alpha} .$$

Es war mir möglich einige Versuche mit einem Quarzkeil und ein Paar Quarzplättchen von größeren Dicken an einem Saccharimeter[1]) anzustellen, in welchem nur der Polarisator, der Keilkompensator eventuell Quarzplättchen und der Analysator eingeschaltet wurden.

Es sei der Index des Keiles auf die mit dem Trieb verbundene Teilung eingestellt, die der wirksamen Dicke des Keiles von 1 mm entspricht. Es sei (Fig. 1) OP der Hauptschnitt des Polarisators, dann ist bei linksdrehendem Quarzkeile die Polarisationsebene des roten Lichtes um den Winkel $\alpha_r = 12{,}7^0$, in die Position OP_r gedreht, — die Schwingungen des roten Lichtes erfolgen dann in der Richtung O_r; die Polarisationsebene des violetten Lichtes ist um den Winkel $\alpha_v = 51{,}2^0$, in die Position OP_v gedreht, die Schwingungen des violetten Lichtes erfolgen in der Richtung O_v. Dreht man den Hauptschnitt des Analysators, von der Position des Zusammenfallens mit dem Hauptschnitte des Polarisators um den Winkel $^1/_2(\alpha_r + \alpha_v)$.

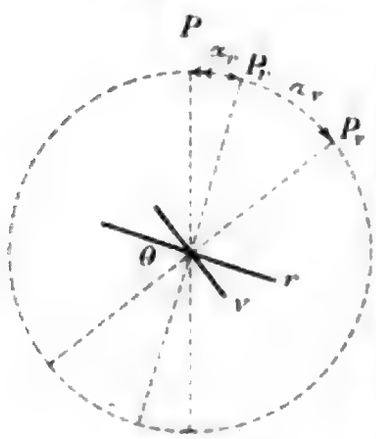


Fig. 1.

so werden die roten und violetten Strahlen gleichförmig abgeschwächt, die mittleren dagegen nicht und die Mischfarbe erscheint gelblichweiß. Bei der Drehung des Analysators um den Winkel $90^0 + \alpha_r$ wird das rote Licht ausgelöscht und die Mischfarbe erscheint violettlich; bei Drehung um den Winkel $90^0 + \alpha_v$ wird das violette Licht ausgelöscht und die Mischfarbe erscheint rötlich; bei dem Winkel $90^0 + {}^1/_2(\alpha_r + \alpha_v)$ ist die Mischfarbe wieder gelblichweiß. Bei weiterer Drehung wiederholt sich die Reihenfolge der Farben, indem die Mischfarbe von Gelblichweiß durch die grünlichen Nuancen nach Violett, dann schnell nach Rot und durch die verschiedenen Stufen des Orange nach Gelblichweiß übergeht. Beim Zusammenfallen des Hauptschnittes des Analysators mit der Polarisationsebene des roten Lichtes ist also die Mischfarbe sehr helles Orange.

1) Saccharimeter von Soleil.

Digitized by

Bei der Dicke des wirksamen Keiles von 2,34 mm (Fig. 2) ist die Polarisationsebene des roten Lichtes um den Winkel $\alpha_r = 29{,}7^0$ und die des violetten um $\alpha_v = 119{,}8^0$ gedreht, so daß die zirkulare Dispersion 90^0 wird. Die Reihenfolge der Farben ist ähnlich der früheren, die Schattierung der einzelnen Mischfarben ist aber geändert. Beim Zusammenfallen des

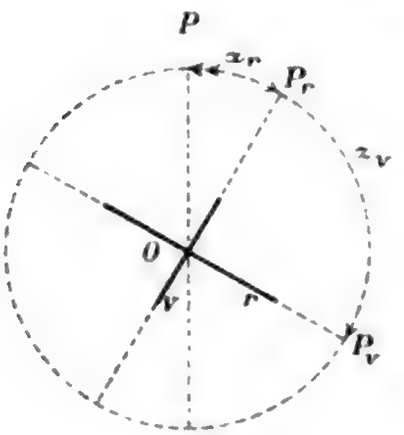


Fig. 2.

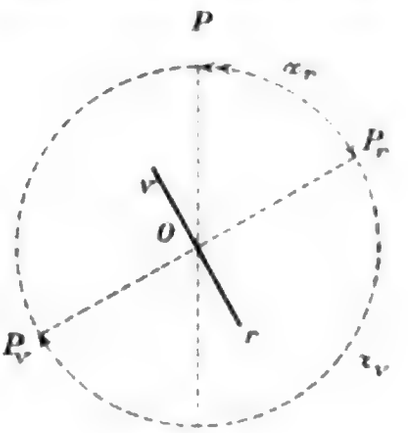


Fig. 3.

Hauptschnittes des Analysators mit der Polarisationsebene des roten Lichtes ist die Mischfarbe ziemlich gesättigtes Rot.

Bei der Dicke des Keiles von 4,67 mm (Fig. 3) ist $\alpha_r = 59{,}5^0$, $\alpha_v = 239{,}5^0$ und die zirkulare Dispersion 180^0. Bei dieser und den größeren Dispersionen ändern sich die Mischfarben in ersichtlicher Weise.

(Eingegangen 12. Januar 1905.)

12. *Über die wahren und scheinbaren Gefriertemperaturen und die Gefriermethoden (Antwort an Hrn. Hausrath)*[1]; *von Meyer Wildermann.*

Andere Arbeit verhinderte mich bis jetzt, auf die in diesen Annalen 1902. p. 522 erschienene Dissertationsarbeit von Hrn. Hausrath, die unter Nernst und Abegg ausgeführt wurde, zu antworten. Ich werde mich in meiner Antwort kurz fassen.

A. Die von Jones und Loomis erhaltenen abnormalen Gefrierpunktsdepressionen brachten Nernst auf den Gedanken, daß die beobachteten Gefrierpunkte keine wahren, sondern nur scheinbare sind und er versuchte diese Ansichten auf eine mathematische Grundlage zu stellen.[2]) Diese Theorie hatte nun Hr. Abegg experimentell zu prüfen und er fand, daß, während Alkohol und Chlornatrium normale Werte der molekularen Gefrierpunktsdepressionen geben, Rohrzucker abnormale, abnehmende Werte gibt:

Konzentration	0,0277	0,0612	0,1222	0,2410 Mol.
van't Hoffs Konstante .	154	173	177	185

Danach untersuchte Abegg die Geschwindigkeitskonstante des Schmelzens von *ausgeschiedenem* Eis, was, wie ich eingehend gezeigt habe, sich gar nicht untersuchen läßt. Bei Wasser soll sie „7 bis 12“, für Chlornatrium „ca. 5“, für Rohrzucker dagegen „0,55“ sein. Dann kommt die Korrektion der erhaltenen Resultate entsprechend der Theorie. „Für Alkohol und Chlornatrium kann die Korrektion vernachlässigt werden, nicht aber für Rohrzucker“; für die van't Hoffsche Konstante für Rohrzucker erhält Hr. Abegg jetzt 188, 179, 181, 188. So glaubten Nernst und Abegg erstens die Richtigkeit der Nernstschen Theorie zu illustrieren und zweitens einen Weg zu geben, falsche Resultate in richtige zu verwandeln.

Nun aber zeigten meine Resultate von 1894[3]), die von

1) H. Hausrath, Ann. d. Phys. **9.** p. 522. 1902.
2) W. Nernst, Zeitschr. f. physik. Chem. **15.** p. 681—693. 1894.
3) M. Wildermann, Zeitschr. f. phys. Chem. **15.** p. 339—348. 1894.

Digitized by Google

Griffith und Raoult[1]) später bestätigt wurden, daß Rohrzucker *normale* Werte gibt, und auch Hr. Abegg selbst war 1896 gezwungen, seine obigen Werte aufzugeben.[2]) Also könnten seine Messungen über die Geschwindigkeit des Eisschmelzens, wenn sie richtig wären, an Stelle die Nernstschen Ansichten zu bestätigen, nur den Beweis geführt haben, daß dieselben falsch sind. Ich habe aber auch gezeigt, daß die Geschwindigkeit des Schmelzens von Eiskuben in einer Chlornatriumlösung und in einer Rohrzuckerlösung fast dieselbe ist, und Hr. Abegg war nicht imstande, seine Messungen aufrecht zu erhalten.

Damit fällt der ganze experimentelle Beweis der Nernstschen Theorie durch Hrn. Abegg und seine „Priorität", und zwar zum Teil durch Hrn. Abeggs eigene spätere Versuche. Es waren also meine eigenen langjährigen und mühsamen Versuche, die zuerst gezeigt haben, inwiefern die Nernstschen Ansichten eine Grundlage besitzen, und bis jetzt sind diese Versuche infolge ihrer großen Schwierigkeit noch immer die alleinigen geblieben. Meine Arbeit in der Zeitschrift 1899[3]) zeigte, daß Hr. Abegg die Geschwindigkeit der Abkühlung seines Thermometers in verschiedenen Regionen für die Schmelzung von ausgeschiedenem Eis herangezogen hat: weil ein Hg-Thermometer keine Geschwindigkeitskonstante bei der Abkühlung hat (p. 348), weil die Geschwindigkeit des Eisschmelzens so groß ist, daß die von ihm angegebene Geschwindigkeit der Abkühlung des Thermometers für den Zweck viel zu klein ist, weil das Hg-Thermometer nie die wirkliche Temperatur der Flüssigkeit angibt (p. 348—349), weil die Gleichung des Eisschmelzens

$$\frac{dt}{dx} = c(t_0 - t)(t - t_{ov} + K)$$

ist und nicht die Abeggsche

$$\frac{dt}{dx} = c(t_0 - t),$$

weil die Messung der Geschwindigkeit des Schmelzens von ausgeschiedenem Eis überhaupt unmöglich ist, infolge der unbekannten Änderung der Fläche eines jeden Kriställchens

1) F. M. Raoult, Zeitschr. f. phys. Chem. **27.** p. 653. 1898.
2) R. Abegg, Zeitschr. f. phys. Chem. **20.** p. 220—221. 1896.
3) M. Wildermann, Zeitschr. f. phys. Chem. **30.** p. 341—358. 1899.

Digitized by Google

während des Prozesses (p. 346—347), weil sein t_{ov} unbekannt ist, weil sehr viel kleinere experimentelle Fehler als die des Hrn. Abegg schon genügen, um keine gleichen Werte und keine Geschwindigkeitskonstante mehr erhalten zu können (vgl. Tabelle p. 352—356). Da Hr. Hausrath wieder „die Geschwindigkeit des Schmelzens von ausgeschiedenem Eise" zu messen versucht und wieder mehrere der alten Fehler des Hrn. Abegg begeht, so glaube ich annehmen zu können, daß Hr. Hausrath meine Arbeit nicht ernst gelesen hat.

B. Die Messungen der Geschwindigkeit der Eisausscheidung und des Eisschmelzens sind sehr viel schwieriger, als die feinsten Gefrierpunktsmessungen. Die ersteren zu messen um die letzteren zu korrigieren wäre äußerst gefährlich und hätte nur zu willkürlichen Korrektionen geführt. Anstatt den Weg von Nernst und Abegg einzuschlagen, leitete ich im Januar 1896 in der Zeitschr. f. phys. Chem.[1]) in meiner Abhandlung „Über die wahre und scheinbare Gefriertemperatur und die Gefriermethoden" alle Bedingungen ab, die nötig sind, um die *Methode* selbst so einzurichten, daß sie immer *direkt richtige* Resultate liefert, und ich habe an verschiedenen Methoden illustriert, wie sich der Fehler der erhaltenen Resultate aus den Einrichtungen der Methode berechnen läßt. Seitdem haben alle den Weg eingeschlagen, die Herren Nernst, Abegg und Hausrath eingeschlossen, wie ein jeder, der den Gegenstand genügend studiert, es bestätigen wird. „Die sehr sinnreiche Methode von Raoult, die darin besteht, durch Zusammenbringen der Konvergenztemperatur mit der Gefriertemperatur das Korrektionsglied klein zu machen" (p. 526 der Hausrathschen Abhandlung), die Raoult erst im Jahre 1898[2]) in der Zeitschr. f. phys. Chem. in seiner Abhandlung erwähnt, wurde von mir schon früher in der oben erwähnten Abhandlung 1896 (p. 69 und 76 unter c) unter einer Reihe anderer, für die Gefriermethode nicht minder wichtiger Punkte abgeleitet. Was nun „sehr sinnreich" für Raoult gilt, sind nicht „selbstverständliche Schlüsse aus der Nernstschen Gleichung", weil ich es war, der auch die anderen für die Gefriermethode nicht minder wichtigen Punkte nicht übersehen habe, zumal meine

1) M. Wildermann, Zeitschr. f. phys. Chem. **19.** p. 63—93. 1896.
2) F. M. Raoult, Zeitschr. f. phys. Chem. **27.** p. 633. 1898.

Digitized by Google

Arbeit $1^1/_2$ Jahre nach der Nernstschen erschienen ist und Nernst und Abegg selbst diese selbstverständlichen Schlüsse während dieser Zeit nicht gezogen haben. Das Prinzip der sogenannten „Differentialmethode", welches gegen das obige Prinzip verstößt, und die Benutzung von metallenen Bechern und Rührern, die fast das ganze Eis der Flüssigkeit entziehen, berechtigen mich aber wieder annehmen zu können, daß Hr. Hausrath die obige Arbeit nicht genügend gelesen hat, sonst hätte er nicht diese für feine Gefrierpunktsmessungen so fatalen Fehler bei seiner Arbeit noch immer angewendet.

C. Noch weniger scheint mir Hr. Hausrath berufen zu sein, über das theoretische Verdienst meiner Arbeit zu urteilen.

Nernst ging bei der Begründung seiner Theorie von einer nicht bestehenden Analogie zwischen der Geschwindigkeit des Eisschmelzens und der Auflösung von Marmor oder Metallen in Säuren aus; das letztere ist um so weniger begreiflich, wenn wir uns erinnern, daß Nernst „die elektromotorische Wirksamkeit der Ionen" geschrieben hat. Nachdem ich mich auf den Boden des vollständigen Gleichgewichtes gestellt und die beiden entgegengesetzten Reaktionen, Eisausscheidungen und Eisschmelzen, nicht Eisausscheidung allein, bei der Behandlung der Theorie in Betracht gezogen habe, und nachdem ich nach jahrelanger Arbeit gezeigt habe, daß beide Reaktionen, überhaupt alle Reaktionen vor vollständigem Gleichgewichte durch dasselbe allgemeine Gesetz, dieselbe Gleichung, nur durch verschiedene Geschwindigkeitskonstanten charakterisiert, reguliert werden, ist es natürlich leicht für Hrn. Hausrath, uns jetzt mitzuteilen, daß auch Nernst seine Gleichung für beide Reaktionen, Eisschmelzen und Eisausscheidung, anwandte und nur die (unberechtigte) Annahme machte, daß beide Reaktionen dieselbe Konstante besitzen. Das entspricht aber nicht den Tatsachen. Hr. Nernst hat uns eine physikalische, nicht eine mathematische Gleichung geliefert, und als solche kann sie nur in den Grenzen der benutzten physikalischen Grundlage interpretiert werden. So sehr eine Analogie zwischen Auflösung von Eis und Auflösung von Marmor oder Metallen in Säuren in der Tat nur oberflächlich sein kann, da die erste eine molekulare, die zweite eine chemische Reaktion ist, so wenig gibt es von vornherein

auch eine oberflächliche Analogie zwischen Eisausscheidung und Auflösung von Marmor oder Metallen in Säuren. Mit keinem einzigen Wort wird von Nernst und Abegg weder im theoretischen noch in dem experimentellen Teile „Eisausscheidung“ erwähnt. Es ist mir unverständlich, wie Hr. Hausrath jetzt wissen kann, was Hr. Nernst 8 Jahre zurück dachte, aber nicht mitteilte, und wie er über Experimente über Eisausscheidung jetzt berichten kann, die 8 Jahre zurück von Hrn. Abegg ausgeführt werden sollten, die zur Zeit von Hrn. Abegg aber nirgends erwähnt wurden. Wenn Nernst zu seiner Zeit von einer Analogie an Stelle von wirklich bestehenden Gleichungen für Reaktionsgeschwindigkeiten ausging, so lag der Grund nur darin, daß er eine zur Zeit dringende Frage aufzuwerfen und zu lösen versuchte, obwohl wir zur Zeit über diese Gleichungen noch nichts wußten; das bestehende experimentelle Material war damals noch zu ungenügend, widersprechend und experimentell äußerst grob, und erlaubte nur Vermutungen, aber keine weiteren Schlüsse zu ziehen, wie auch aus dem von Hrn. Nernst selbst in dieser Arbeit zitierten Orte seines Buches der „Theoretischen Chemie“ desselben Jahres (1893. p. 446) am besten zu ersehen ist. Wir lesen: „Aus diesem Grunde bietet es Schwierigkeiten bei Vorgängen, wie Auflösung von festen Stoffen in einem Lösungsmittel oder von Metallen in Säuren konstante und einfacher Deutung fähige Zahlen zu erhalten, welche ein Maß für die Geschwindigkeit der betreffenden Reaktionen abgeben“. Ich hatte keine dringende Frage sofort aufzuwerfen wie Nernst. Meine Aufgabe war, diese Ansichten auf ihre richtige Grundlage zu prüfen und dieselben durch sorgfältige Experimente zu begründen. Anstatt mich nun durch eine Analogie leiten zu lassen, stellte ich mich dabei auf die allein richtige und viel weitere Grundlage des vollständigen Gleichgewichtes, zu dem die Gefrierpunkte auch mit gehören, und ich stellte mir vor allem die allgemeine Aufgabe, zuerst die Geschwindigkeit aller Reaktionen vor vollständigem Gleichgewichte genau zu untersuchen und das allgemeine Gesetz, das alle diese Reaktionen betrifft, zu ermitteln. Auf meiner Grundlage konnte ich auch nicht, wie Nernst, bei Gefrierpunkten allein stehen bleiben, sondern habe auch Siedepunkte, Dampfdrucke, Löslichkeit, chemische Reak-

Digitized by Google

tionsgeschwindigkeit in heterogenen Systemen, alle gleichzeitig in Betracht gezogen. Denn entweder mußte auf meiner Grundlage eine Theorie des „wahren und scheinbaren Gleichgewichtes" für alle diese Gebiete gelten, oder überhaupt für alle nicht bestehen. Ich definierte diese meine Grundlage im Januar 1896.[1]) Im Juli 1896 gab ich schon die Gleichungen für die Geschwindigkeit aller Art Reaktionen vor vollständigem Gleichgewichte annähernd richtig an (Report British Association 1896). Es hat dann weitere drei Jahre gedauert, ehe ich diese Gleichungen endgültig feststellen konnte (Zeitschr. f. phys. Chem. **30.** p. 348—358. 1899, insbesondere Phil. Mag. 1901. p. 50 bis 92). Die Theorie der scheinbaren und wahren Dampfdrucke, Siedepunkte, Löslichkeit etc. sind auf dieselbe Grundlage gestellt worden (Zeitschr. f. phys. Chem. 1899. p. 358 bis 362). Die Untersuchung der Geschwindigkeit der molekularen Transformationen hat nun gerade dazu geführt, die lange vergebens gesuchten Gesetze der chemischen Reaktionsgeschwindigkeit in heterogenen Systemen mit mathematischer Notwendigkeit klarzulegen und die bekannten Gesetze des chemischen Gleichgewichtes in heterogenen Systemen erhielten kinetisch eine andere Erklärung (Zeitschr. f. phys. Chem. 1899. p. 371—382). Es hat sich dabei auch u. a. ergeben, daß zwischen Eisschmelzen und Auflösung von Marmor in Säuren gar keine Analogie besteht und daß sie durch ganz verschiedene Gleichungen reguliert werden müssen, ebenso daß die Gleichung selbst von Bogouski sicher falsch ist (p. 378). Auf meiner theoretischen Grundlage waren alle diese Arbeiten ein einziges untrennbares Ganzes, wo kein Schritt gemacht werden konnte, ohne das der andere nachfolgte. Der Gegenstand „des wahren und scheinbaren Gefrierpunktes" bildet also sogar in der Form, wie ich ihn nach Jahren experimenteller Arbeit entwickelt habe, immer nur noch einen kleinen Teil des Gegenstandes, den ich auf meiner Grundlage theoretisch und experimentell behandelt habe.

London, Davy-Faraday Laboratory of the Royal Institution.

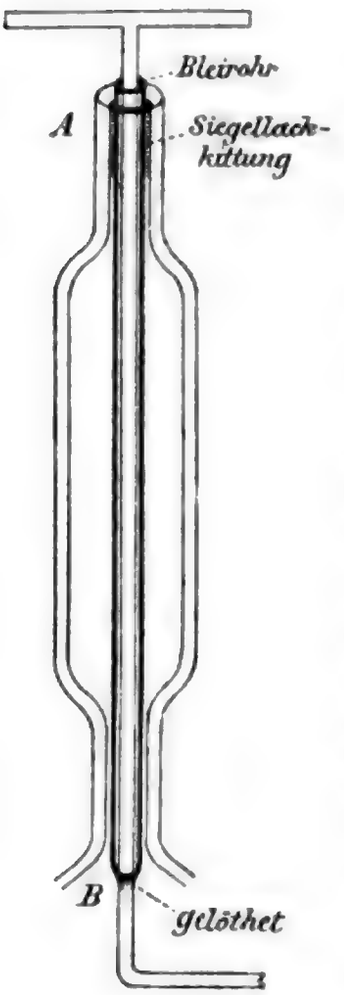
1) M. Wildermann, Zeitschr. f. phys. Chem. **19.** p. 63—93. 1896.

(Eingegangen 18. Januar 1905.)

Digitized by Google

13. *Einrichtung, um im Vakuum Entfernungen ändern zu können; von F. Braun.*

Die einfache Einrichtung zeigt die nebenstehende Figur. Ein dünnes Bleirohr dient als Mantel für einen Draht, welcher das Rohr zwar nahezu, aber nicht ganz ausfüllt. Die Beweglichkeit dieses Bleirohres gegen Torsion wird benutzt. Das Bleirohr ist oben, bei *A*, mit Siegellack in das Glas eingekittet; bei *B* ist der Draht mit dem Bleirohr verlötet. Es dreht sich also gasdicht das Ende *B* gegen *A*.



Die beiden Glasröhren, die dem Draht als Führung dienen, sind durch ein weiteres Stück unterbrochen, weil man lange gerade Röhren nicht leicht findet. Die kurzen Stücke *A* und *B* werden beim Blasen, während das Glas noch weich ist, durch einen eingeführten Draht, was ausreicht, zentriert. Der Draht hat oben einen Querarm, der nach beiden Seiten geführt ist, um reine Drehung, nicht Drehung und gleichzeitigen Druck auf den vertikal heruntergehenden Teil auszuüben.

Das Bleirohr hält viele Torsionen aus und seine Drehung ist fein regulierbar.

(Eingegangen 25. Dezember 1904.)

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

Digitized by Google

1905. № 3.

ANNALEN DER PHYSIK.

VIERTE FOLGE. BAND 16.

1. *Photoelektrische Erscheinungen am feuchten Jodsilber; von Hermann Scholl.*

(Fortsetzung von p. 237).

II. Teil.

Inhalt: 15. Verfahren zur Isolierung der spezifischen Violettwirkung p. 417. 16. Spektralbereich, in welchem wesentlich nur die spezifische Violettwirkung auftritt p. 421. 17. Einfluß von freiem Jod bei violetter Bestrahlung p. 422. 18. Verhalten des Dunkelwiderstandes nach violetter Belichtung p. 423. 19. ΔV und ΔW im Violett; Abhängigkeit von Lichtstärke etc. p. 427. 20. Die im violetten Lichte entstehenden Elektrizitätsträger dringen in weit größere Tiefen ein als das Licht selbst p. 429. 21. Leitfähigkeitszunahme der violett bestrahlten Oberflächenschicht feuchten Jodsilbers p. 434. 22. Zerfall des belichteten Jodsilbers in seine Ionen gibt nicht ausreichende Erklärung, weil die Löslichkeitszunahme nicht entfernt parallel der Leitfähigkeitserhöhung steigt p. 437. 23. Ebenso andere elektrolytische Ionen auszuschließen p. 441. 24 und 25. Berechnung einer unteren Grenze für die Beweglichkeit der Lichtionen im festen Jodsilber p. 443 u. 448. 26. Lichtionen sind wahrscheinlich freie Elektronen p. 456. 27. Auffassung aller weiteren Vorgänge als Wirkungen der durch Belichtung entstehenden Kathodenstrahlen p. 459. 28. Lichtionen in dem durch violette Vorbelichtung entstandenen Stoffe p. 461.

15. Die in den vorigen Abschnitten beschriebenen Versuche beschäftigten sich mit Erscheinungen, welche bei Einwirkung von rotem, grünem und blauem Licht auf die Jodsilbermembran zutage traten. Es fand sich, daß die nicht vorbelichtete Membran gegen diese Farben verhältnismäßig unempfindlich war, und daß ihr eine hohe Empfindlichkeit durch violette Bestrahlung erteilt werden konnte; daraus wurde der Schluß gezogen, daß violette Vorbelichtung einen neuen Stoff entstehen läßt, und daß eben dieser und die an ihm stattfindenden Prozesse vorzugsweise maßgebend sind für die Beobachtungsresultate in den genannten Spektralgebieten. Wenn es sich nun im folgenden darum handelt, *die Vorgänge am reinen, unveränderten Jodsilber* zu studieren, so wird man

zweckmäßig die Farbe des einwirkenden Lichtes aus demjenigen Bereich des Spektrums wählen, für den die photoelektrische Empfindlichkeit der Membran durch violette Vorbelichtung möglichst wenig verändert wird, in dem also der andere, im violetten Licht entstehende Stoff nur sehr geringe Empfindlichkeit besitzt; und das ist der Fall für das äußerste sichtbare Violett selbst, von einer Wellenlänge unter 430 $\mu\mu$.

Während es gar keine Schwierigkeiten machte, geeignete Filter für die Aussonderung der langwelligen Farben zu finden — es war ja in der Hauptsache nur notwendig, violettes Licht fernzuhalten, und das konnte, wo die angewendeten Farbgläser nicht bereits geeignet absorbierten, leicht durch Einschalten einer dünnen Jodsilberplatte in den Strahlengang erreicht werden — ist es mir nicht gelungen, passende Filter für die violette Strahlung zu finden. Da der wirksame Spektralbereich, wie sich später ergeben wird, sehr schmal ist, darf die Absorption nicht irgend erheblich über die genannte Grenze von 430 $\mu\mu$ hinübergreifen, weil dann die zur Beobachtung gelangenden Effekte zu schwach sind; andererseits muß jede Beimengung von weniger brechbarem Licht zu schweren Irrtümern führen, weil dann der Hellwiderstand verhältnismäßig viel zu klein, ΔW also viel zu groß gefunden werden wird. Am vorteilhaftesten würde natürlich ein Filter sein, dessen Absorption komplementär zu derjenigen des Jodsilbers ist; derartiges zu finden ist aber bei dem stark selektiven Charakter der Jodsilberabsorption (vgl. Fig. 4) von vornherein wenig aussichtsreich. Schließlich habe ich denn auch auf Verwendung der „reinen violetten" Strahlung verzichten müssen, vielmehr einen Komplex benutzt, der bis etwa 445 $\mu\mu$ reichte, und dann den Einfluß des vom Jodsilber schwach absorbierten „dunkelblauen" Spektralbereiches von 430 bis 445 $\mu\mu$ besonders kompensiert. Ich kann mir nicht verhehlen, daß durch dieses umständliche Verfahren manche Unsicherheit in die Beobachtung, besonders soweit es sich um die ohnehin sehr geringen Widerstandsänderungen handelt, hineingekommen ist; doch glaube ich, mit so großer Zurückhaltung vorgegangen zu sein, daß die im folgenden für die Wirkung rein violetten Lichtes angegebenen Zahlen als wahrscheinlich etwas zu niedrig angesehen werden dürfen.

Digitized by Google

Natürlich muß es die erste Aufgabe sein, den Fehler, von dessen Einfluß das Resultat befreit werden soll, möglichst gering zu machen. Als Lichtfilter wurden deshalb in das Strahlenbündel der Bogenlampe eingeschaltet ein „Blauviolettglas“ 447^{III}, 4,8 mm dick und ein „Violettglas“ 452^{III} [1]) von 3,3 mm Stärke, beide vom Jenaer Glaswerk Schott u. Gen. bezogen. Diese Kombination läßt die kürzeren Wellen, bis etwa 430 $\mu\mu$, verhältnismäßig gut durch; von da ab sinkt die Durchlässigkeit ziemlich schnell, um bei etwa 445 $\mu\mu$ unmerkbar zu werden. Gleichwohl bewirkt der schmale Spektralbereich von 430 bis 445 $\mu\mu$ immer noch eine Widerstandsänderung der Jodsilbermembran, die nach längerer violetter Belichtung das Doppelte bis Dreifache von der im Violetten selbst geschehenden beträgt. Der Fehler ist nun dadurch zu beseitigen, daß man die blaue Strahlung stets in gleicher Intensität auf die Membran einwirken läßt, die violette dagegen zuläßt oder abschließt, d. h. Belichtung und Verdunkelung vornimmt durch Entfernen und Wiedereinschieben eines blaudurchlässigen aber violettabsorbierenden Schirmes in den Strahlengang. Als solcher kann nur ein dünnes Jodsilberfilter selbst in Betracht kommen. Aber es ist zu bedenken, daß dessen Einschalten das blaue Licht durch Reflexion schwächt; diese muß also noch kompensiert werden, man hat dafür zu sorgen, daß bereits zu Anfang die blaue Strahlung um ebenso, viel herabgesetzt wird, als es später durch Einschieben des Jodsilberfilters geschieht. Ein Glasplattensatz läßt dies leicht erreichen; die richtige Plattenzahl muß so ausprobiert werden, daß blaue, von violettem Licht befreite Strahlung durch den Glasplattensatz ebenso stark geschwächt wird wie durch das Jodsilberfilter, d. h. daß in beiden Fällen die durchgehende blaue Strahlung den Widerstand einer Membran um das Gleiche vermindert. Bei diesem gegenseitigen Abwägen von Glasplattensatz und Jodsilberfilter wurde die Membran in möglichst wenig violett vorbelichtetem Zustand benutzt, und zwar aus folgendem Grunde. Sicher muß ja das Reflexionsvermögen des Jodsilbers bei Annäherung an den Absorptionsstreifen zunehmen. Nun werden unzweifelhaft in der nicht vorbelichteten

1) R. Zsigmondy, Zeitschr. f. Instrumentenk. 21. p. 97. 1901.

Digitized by Google

Membran die kürzeren Wellen des Strahlungskomplexes 430 bis 445 $\mu\mu$ hauptsächlich wirksam sein, weil bei größerer Entfernung vom Absorptionsstreifen die photoelektrische Empfindlichkeit schnell abnimmt; nach kräftiger Vorbelichtung ist das aber nicht mehr der Fall, folglich werden dann die längeren Wellen, weil sie tiefer einzudringen vermögen, von größerem Einfluß auf die Widerstandsänderung sein. Sind also die Reflexionsvermögen von Glasplattensatz und Jodsilberfilter für den ersten Fall einander gleich, so wird im zweiten Fall der Glasplattensatz zu stark reflektieren, mithin wird dann die der reinen violetten Strahlung zugeschriebene Größe ΔW, d. h. die beim Austausch von Glasplattensatz und Jodsilberfilter beobachtete Widerstandsänderung der Membran, etwas kleiner erscheinen als sie wirklich ist. Übrigens kann dieser Fehler nicht bedeutend sein; das beschriebene Verfahren gibt aber die Sicherheit, daß nicht mit zu großem ΔW weiter gerechnet wird.

Die Änderungen von Potential und Widerstand, welche bei dem durch einen Schieber schnell zu bewirkenden Austausch des Glasplattensatzes gegen das Jodsilberfilter beobachtet wurden, sind es also, die unten als durch reine violette Strahlung erzeugt angeführt werden. Der noch mögliche Einwand, daß diese Werte sich anders ergeben haben würden, wenn die in blauem Lichte erzeugten Ionen fehlten, das violette Licht also auf die dunkle und nicht auf die gleichzeitig blau bestrahlte Membran gefallen wäre, ist nicht schwerwiegend. Denn die Konzentration der im Blau gebildeten Ionen ist, wie spätere Versuche zeigen werden, sehr gering; daher fällt für Blau ΔV überhaupt sehr klein aus, während ΔW seinen großen Wert nur dem tiefen Eindringen des Lichtes verdankt. Und wäre der Einwand berechtigt, dann würde er nur bedeuten, daß beim Fehlen der blauen Strahlung die durch Violett verursachte Widerstandsänderung sich etwas größer herausgestellt haben würde, weil dann die gleiche Zunahme der Leitfähigkeit, da der Betrag der letzteren selbst etwas kleiner wäre, verhältnismäßig mehr ausmachen müßte.

Die Plattenzahl des Glassatzes mußte je nach Reinheit und Durchsichtigkeit des Jodsilberfilters[1]) zu 6 bis 7 gewählt

1) Zur Erzeugung der Jodsilberfilter wurden dünne, sehr saubere, auf Glas niedergeschlagene Silberspiegel im Joddampf jodiert und mit

Digitized by Google

werden. Bei Beurteilung der für Violett gefundenen ΔV- und ΔW-Werte ist zu berücksichtigen, daß dieselben zukommen der im Bogenlicht enthaltenen violetten Strahlung, nachdem diese die erwähnten Farbgläser und den Glasplattensatz durchsetzt hat und so auf etwa 12 Proz. der ursprünglichen Stärke gesunken ist.

16. Die spezifische Violettwirkung, d. h. das Vorwiegen derjenigen Prozesse, die am reinen, unveränderten Jodsilber geschehen, beginnt einerseits eben dort, wo die Absorptionskurve des Jodsilbers steil ansteigt, also bei etwa 430 $\mu\mu$; sie erstreckt sich auf der anderen Seite zwar etwas, aber nur unbedeutend in den Beginn des ultravioletten Gebietes hinein. Denn ein Woodsches Ultraviolettfilter, das nach Woods[1]) Angaben von etwa 370 $\mu\mu$ ab durchlässig ist, schneidet bereits die ganze wirksame Strahlung ab; intensives Bogenlicht, das dieses Filter durchsetzt hat, ruft weder merkliche Potential- noch Widerstandsänderungen an der Jodsilbermembran hervor. Somit ist die Wirkung, um die es sich nunmehr handelt, sicher beschränkt auf den Spektralbereich von 430—370 $\mu\mu$, in dem auch, wie aus Fig. 4 deutlich hervorgeht, das ausgesprochene Absorptionsmaximum des Jodsilbers liegt.

Die Empfindlichkeit der Jodsilbermembranen in diesem Bezirk des Spektrums ist von bemerkenswerter Unveränderlichkeit. Zwar scheint es, daß intensive violette Vorbelichtung die durch violette Strahlung entstehenden Potential- und Widerstandsänderungen ein wenig ansteigen läßt, aber diese Zunahme, wenn sie wirklich, was nicht einmal ganz sicher festgestellt werden konnte, vorhanden ist, überschreitet keinesfalls 10 Proz. Unzweifelhaft also ist der Einfluß, den eine violette Vorbelichtung auf die Violettempfindlichkeit ausübt, von ganz anderer, viel

---

Canadabalsam und einer zweiten Glasplatte abgedeckt. So präparierte Platten trüben sich auch bei stärkster Bestrahlung nicht, wohl aber werden sie durch violettes Licht, wenn dieses zuerst den Canadabalsam und danach die Jodsilberschicht durchsetzt, wenn also die Lichtstärke an der Berührungsstelle Canadabalsam—Jodsilber noch groß ist, bald schwach bräunlich gefärbt, wahrscheinlich durch Reduktion des Jodsilbers unter dem Einflusse des Harzes. Diese unangenehme Erscheinung bleibt aus, wenn man die Platten umgekehrt benutzt; dann sind diese ausgezeichnet haltbar und unveränderlich.

1) R. W. Wood, Phys. Zeitschr. 4. p. 837. 1903.

Digitized by Google

geringerer Größenordnung, als dies für die Empfindlichkeit gegen längere Wellen der Fall war. — Andererseits ändert, soweit dies zu erkennen war, grüne Bestrahlung die Violettempfindlichkeit gar nicht; es ergaben sich für die durch violettes Licht hervorgebrachten Widerstandsänderungen vor und nach Einwirkung von intensivem grünen Bogenlicht Werte, deren Unterschiede völlig innerhalb der Beobachtungsfehler bleiben. Man darf also nach alledem annehmen, daß die Violettempfindlichkeit so gut wie ausschließlich Vorgängen zu verdanken ist, die am normalen, unveränderten Jodsilber sich abspielen, daß also der im violetten Licht gebildete Stoff bei diesen Erscheinungen höchstens eine ganz untergeordnete Rolle spielt.

17. In auffallendem Maße wird aber die Violettempfindlichkeit durch die Anwesenheit von freiem Jod im flüssigen Elektrolyten erhöht. So fand sich, daß nach Ersatz einer jodfreien $n/100$ KJ-Lösung durch solche mit einem Zusat von $n/8000$ J_2 sowohl Potential- wie Widerstandsänderungen bei Einwirkung derselben violetten Strahlung (die optische Absorption in der Jodlösung war natürlich in der früher geschilderten Weise sorgfältig kompensiert) auf etwa den 2,6-fachen Betrag wuchsen; Entfernen des freien Jods stellte sofort wieder geringere Empfindlichkeit her. Schon sehr geringe Mengen von Jod wirken deutlich empfindlichkeitssteigernd ein. Das legt den Gedanken nahe, ob nicht überhaupt die Anwesenheit von Spuren freien Jods erforderlich sei für das Auftreten der photoelektrischen Erscheinungen im Violett.[1]) Streng zu beweisen oder zu widerlegen ist ist diese Vermutung wohl nicht, denn da nach anfangs geschilderten Versuchen die Entbindung von freiem Jod beim Belichten von festem, in wäßrigen Lösungen stehendem Josilber anzunehmen ist, können solche Spuren nicht allgemein von der Membran ferngehalten werden. Verdächtig ist jedenfalls, daß in verdünnter Kalilauge ($n/100$ KOH), in der ja sicher freies Jod nicht bestehen kann, bei kräftiger violetter Belichtung Potential- und Widerstandsänderungen von fast ver-

1) Hier sei daran erinnert, daß trockenes reines Jodsilber, solange nicht freies Jod zugegen ist, durch Belichtung keine erkennbaren Veränderungen erleidet, daß vielmehr die an solchem beobachtete Trübung nur dann eintritt, wenn wenigstens Spuren von Jod anwesend sind. Vgl. H. Scholl, Wied. Ann. 68. p. 149. 1899.

Digitized by Google

schwindendem Betrage beobachtet wurden; auch in Silbernitratlösung, in welcher das durch Belichtung des Jodsilbers frei werdende Jod gemäß der Reaktion

$$6\,AgNO_3 + 3\,J_2 + 3\,H_2O = 5\,AgJ + AgJO_3 + 6\,HNO_3$$ [1])

wenigstens teilweise wieder gebunden wird, sind Potential- und Widerstandsänderungen außerordentlich viel kleiner als in gleichkonzentrierter Jodkalilösung. In reinen KJ-Lösungen, aus denen das freie Jod durch mehrmaliges kräftiges Schütteln mit feinem, gut ausgewaschenem Silberpulver, erhalten durch Reduktion von Silberoxydammoniaklösungen mittels Formalins, entfernt worden war, traten dagegen unzweifelhaft deutliche Wirkungen auf; diese sind es, die im weiteren als in jodfreien Flüssigkeiten gefunden angegeben sind.

Daß Oxydations- und Reduktionsmittel empfindlichkeitssteigernd bez. -vermindernd wirken, ist nach dem Gesagten einleuchtend; erstere werden die Jodionen zu freiem Jod oxydieren, letztere etwa vorhandenes freies Jod zu Ionen reduzieren. Tatsächlich konnte denn auch nach Zusatz von Salpetersäure oder Eisenchlorid, bez. von Eisensulfat oder, wie schon erwähnt, von Kalilauge die erwartete Änderung der Empfindlichkeit festgestellt werden.

18. Was den zeitlichen Verlauf der bei Belichtung bez. Verdunkelung auftretenden Potentialänderungen angeht, so gilt hier ähnliches, wie für die analogen, im grünen Licht verfolgten Vorgänge; nur tritt bei andauernder Violettbelichtung nicht wie bei Grün eine Abnahme von ΔV hervor. Auch hier sinkt das Potential beim Verdunkeln nicht sofort auf den definitiven Dunkelwert, sondern bedarf dazu in $n/100$ KJ-Lösung bereits mehrerer Minuten (in der ersten halben Minute geschehen etwa 90 Proz. von ΔV), in verdünnteren Lösungen noch längerer Zeit; in $n/100$ KNO_3 wird dasselbe beobachtet wie nach Grünbelichtung: beim Verdunkeln nimmt ΔV langsam ab (in etwa 5 Minuten um die Hälfte der gesamten Änderung), obwohl auch hier der Widerstand in kleinen Bruchteilen einer Sekunde auf den Dunkelwert steigt.

Die Widerstandsänderung ΔW steigt bei dauernder Belichtung aus bereits bekannten Gründen sehr erheblich an,

1) Vgl. O. Dammer, Handb. d. anorg. Chemie 2°. p. 809. 1894.

Digitized by Google

solange die Beobachtungsdaten noch nicht von dem fehlerhaften Einfluß der blauen Strahlung befreit sind; aber die Versuche scheinen darauf hinzudeuten, daß dieses Anwachsen auch im rein violetten Licht nicht ganz ausbleiben würde. Die Widerstandsänderung geschieht jeweils momentan, d. h. in Zeiten von höchstens etwa $^1/_{100}$ Sekunde; dann ändert sich der Widerstand mit Ausnahme der sogleich zu besprechenden Erscheinung nicht mehr, bez. so langsam, daß er Minuten lang als konstant angesehen werden darf.

Während nach Verdunkeln das Potential der bis dahin belichteten Seite stets, wenn auch langsam, demselben Grenzwert (nämlich dem Potential der dunkeln Seite) zustrebt, ist

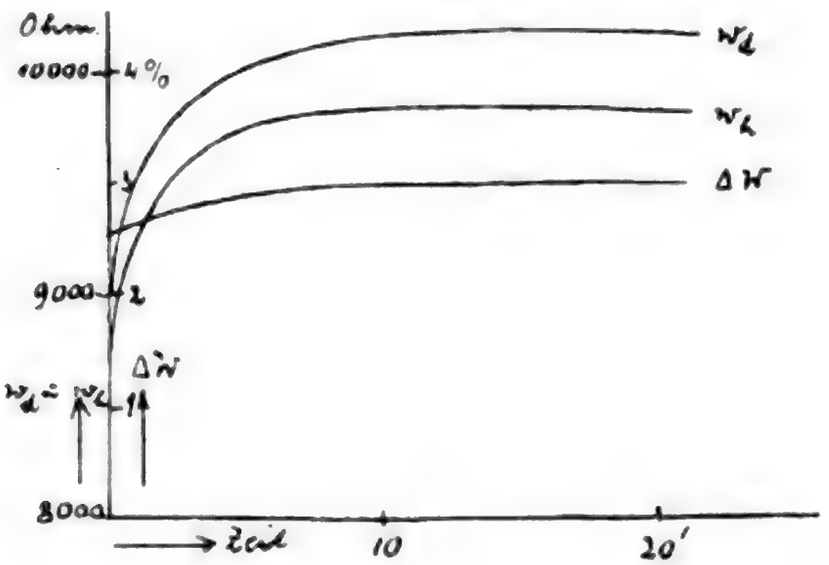


Fig. 11.

Analoges bei Widerstand in diesem Spektralbereich nicht der Fall; bei Verdunkelung kehrt der Widerstand nicht auf den vor der Belichtung vorhandenen Wert zurück, wie das nach grüner Bestrahlung geschah, sondern die im violetten Lichte sich abspielenden Prozesse bewirken eine ganz erhebliche *Abnahme des Dunkelleitvermögens der Membran*, die erst bei andauernder Dunkelheit im Verlauf von mehreren Stunden zurückgeht. Fig. 11 läßt deutlich das Typische dieser Erscheinung erkennen; w_d stellt die zu verschiedenen Zeiten gefundenen Widerstände der verdunkelten, w_h die der belichteten Membran dar, ΔW ist die Änderung des Widerstandes in Prozent des Dunkelwertes. Nullwert der Zeitskala ist Beginn der violetten Bestrahlung, die auf die Membran kontinuierlich einwirkte bis

Digitized by Google

auf die wenige Sekunden dauernden Verdunkelungen, die ab und zu notwendig waren zur Bestimmung von w_d.

Wenn nun die violette Bestrahlung noch weiter fortgesetzt wird, bleibt w_d nicht auf dem hohen Wert konstant, sondern es beginnt langsam zu fallen, bis, wie es bereits nach einer Stunde vorkommen kann, der Ausgangswert wieder erreicht und dann überschritten wird; w_h zeigt ähnlichen Verlauf, ΔW bleibt konstant. Dieses ganze, auffallende Verhalten ist ausnahmslos und in allen Lösungen zu beobachten, und zwar, wenigstens in ähnlich ausgesprochener Weise, nur bei violetter Belichtung. In verdünnten KJ-Lösungen scheint die anfängliche Zunahme von w_d, in konzentrierteren die spätere Abnahme deutlicher hervorzutreten.

Wird nun die violette Belichtung zu irgendeiner Zeit unterbrochen, so nimmt während der folgenden Dunkelperiode w_d immer zunächst ab, auch dann, wenn es bereits kleiner geworden ist als zu Anfang der Belichtung; schließlich nähert sich, eventuell also nach Durchlaufen eines Minimums, w_d asymptotisch dem für die ausgedunkelte Membran charakteristischen Werte, und zwar, wie es scheint, im intensiven grünen Licht etwas schneller als im Dunkeln.

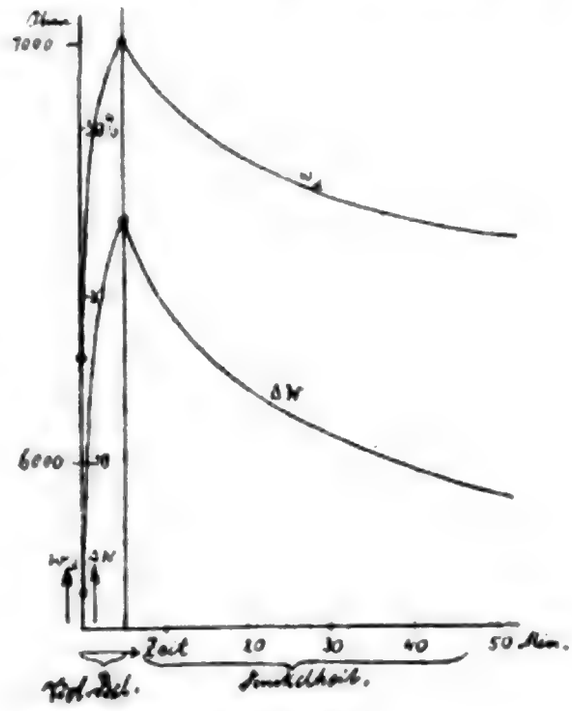


Fig. 12.

Überblickt man das geschilderte Verhalten von w_d bei violetter Belichtung, dann fällt auf, daß in mehrfacher Hinsicht Ähnlichkeit besteht zwischen der Zunahme des Dunkelwiderstandes und der Zunahme der bei roter, grüner und blauer Bestrahlung beobachteten Empfindlichkeit. Man könnte hiernach vermuten, daß zwischen beiden Erscheinungen ein kausaler Zusammenhang besteht, und diese Vermutung würde eine Stütze finden in Versuchen, welche gleichzeitig den Verlauf etwa der Grünempfindlichkeit und von w_d verfolgen. In

Fig. 12 und 13 sind die Ergebnisse solcher Versuche graphisch dargestellt; w_d bedeutet jeweils den Dunkelwiderstand, ΔW die im grünen Bogenlichte entstehende Widerstandsänderung, während auf der Abszissenachse die Zeiten seit Beginn bez. Schluß der violetten Bestrahlung angegeben sind. Letztere erstreckt sich in Fig. 11 über 5 Minuten, in Fig. 12 über fast 2 Stunden. Im ersteren Falle scheint deutlich eine Proportionalität zwischen der Zunahme von w_d und derjenigen der Grünempfindlichkeit in den Kurven ausgedrückt zu sein; und eine gewisse Parallelität zwischen beiden Größen ist auch im

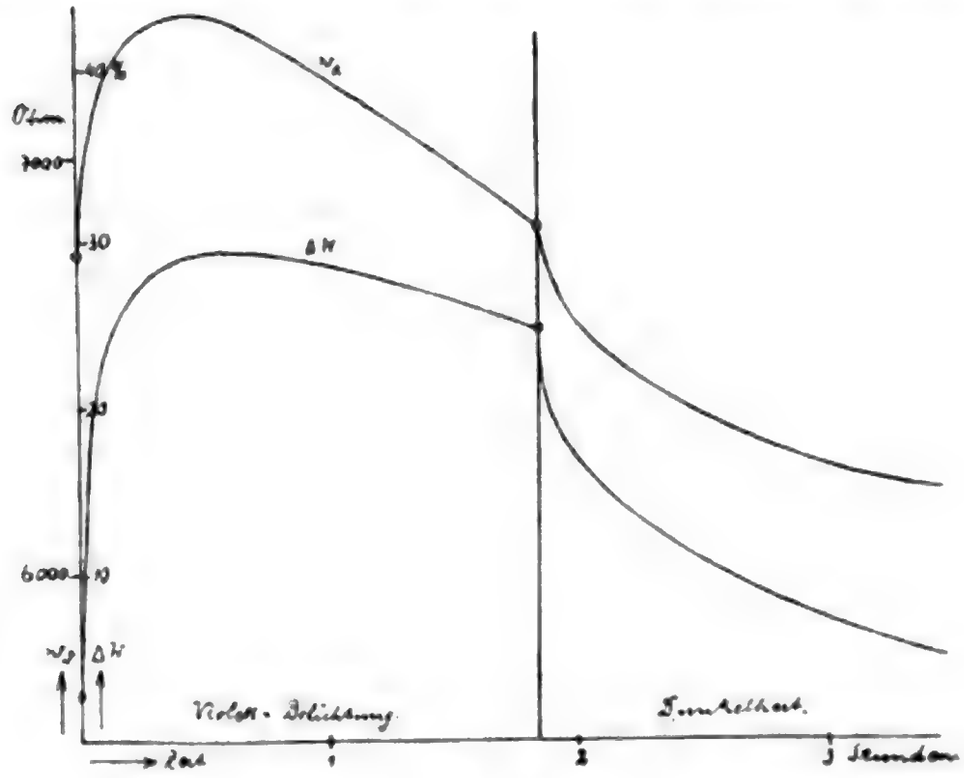


Fig. 13.

zweiten Falle unverkennbar. Aber man bemerkt doch schon hier, und das tritt unter anderen Umständen noch viel stärker hervor, daß w_d nach Durchlaufen eines Maximums bereits nahezu wieder auf den Ausgangswert gesunken ist, während die im grünen Lichte auftretende Widerstandsänderung zwar nicht mehr den maximalen Betrag besitzt, aber gegen diesen doch nur um weniges herabgegangen ist und immer noch das 10-fache beträgt von dem vor der violetten Bestrahlung beobachteten Werte. Die Zunahme von w_d und diejenige der Grünempfindlichkeit über die für die ausgedunkelte Membran

Digitized by Google

geltenden Werte stehen also sicher nicht in eindeutiger Beziehung zueinander; immerhin ist die Ähnlichkeit im Verhalten beider Größen so auffallend, daß sie am befriedigendsten durch die Annahme einer gemeinsamen Ursache erklärt werden würde. Vermutungen über einen bei violetter Bestrahlung im Jodsilber verlaufenden Prozeß, der die im Innern der Membran vorhandenen Ionen verbraucht und dabei den im langwelligen Lichte empfindlichen Stoff liefert, können aber vorläufig kaum mehr als willkürlich sein. Andere denkbare Erklärungen für das Verhalten von w_d, die allerdings den parallelen Verlauf

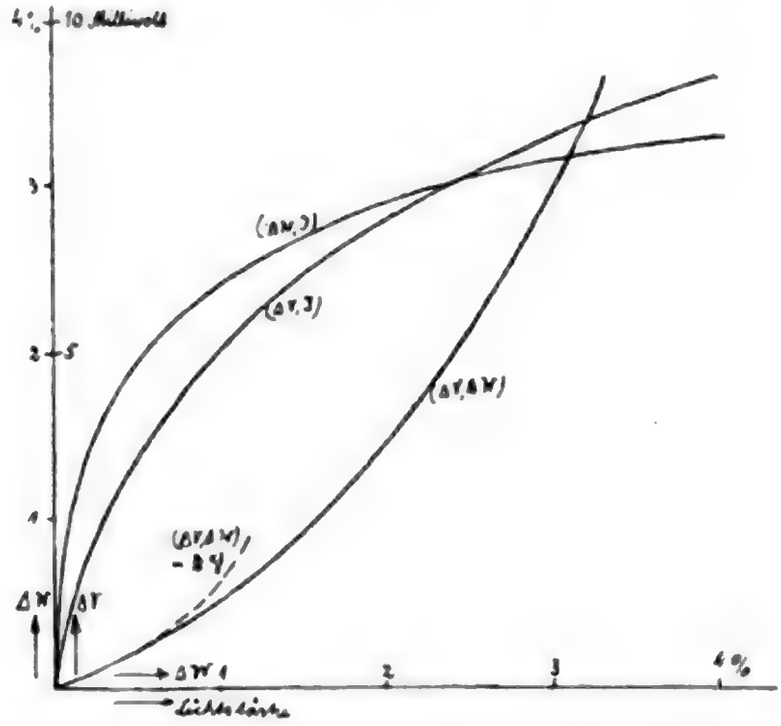


Fig. 14.

Violettbelichtung in $n/100$ KJ; $w_d = 10900$ Ohm; $d = 0{,}30$ mm.

der Grünempfindlichkeit nicht berücksichtigen, sollen später erwähnt werden.

19. Auch bei violetter Belichtung wurden, wie früher bei grüner Bestrahlung, Kurven aufgenommen, welche die Beziehung zwischen der Intensität des violetten Lichtes und den durch letzteres an der Jodsilbermembran hervorgerufenen Potential- und Widerstandsänderungen ausdrücken. Natürlich sind die nach der beschriebenen Methode für die Wirkung im reinen Violett erhaltenen Werte abhängig von der Dicke des angewendeten Jodsilberfilters; solange dieses nicht alles violette

Digitized by Google

Licht absorbiert, muß selbstverständlich der als „Dunkelwiderstand“ eingeführte Wert zu klein, somit auch

$$\Delta W = 100 \frac{w_d - w_h}{w_d}$$

zu klein erscheinen. Von einer Dicke der Jodsilberschicht $= 700\,\mu\mu$ an wurden sowohl ΔV als auch ΔW konstant, also unabhängig von dieser Dicke; die in Fig. 14 und 15 wiedergegebenen Kurven sind mit Jodsilberfiltern der genannten Stärke erhalten. Die Kurven entsprechen einem Zustand der Membran, wie er nach etwa halbstündiger violetter Bestrahlung erreicht ist.

Auch hier zeigt sich sehr frappant, daß in verdünnter KJ-Lösung (Fig. 14) die Effekte wesentlich stärker ausfallen

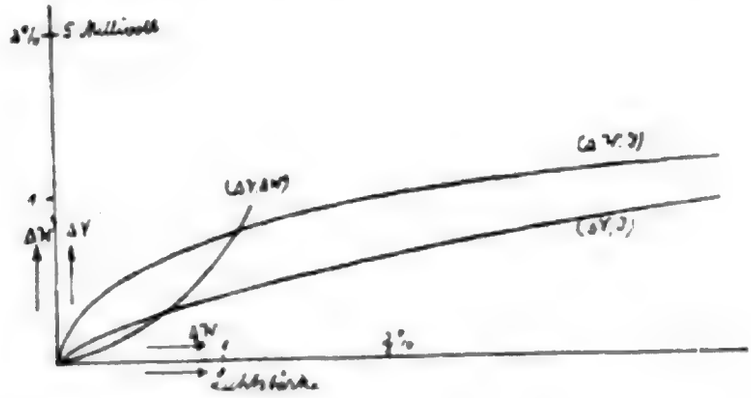


Fig. 15.

Violettbelichtung in $n/10$ KJ; $w_d = 4700$ Ohm; $d = 0{,}30$ mm.

wie in konzentrierterer (Fig. 15). Die (ΔV, ΔW)-Kurven verlaufen nicht mehr ganz geradlinig, sie scheinen etwas konkav gekrümmt zu sein gegen die ΔV-Achse. Für das Verhältnis $\Delta V/\Delta W$, das somit vielleicht etwas, aber jedenfalls nicht stark von der Lichtstärke abhängt, ergeben sich in Flüssigkeiten ganz verschiedener Art auffallend wenig verschiedene Werte; in den $n/100$ Lösungen von KJ, KNO_3 und $AgNO_3$ wurden Zahlen gefunden, die nicht bedeutend voneinander abweichen, während doch, wie schon früher bemerkt war, die Empfindlichkeiten selbst erheblich verschieden sind. Endlich scheint Jodzusatz zum Elektrolyten den Quotienten $\Delta V/\Delta W$ wenig zu beeinflussen, obwohl durch solchen die Empfindlichkeit leicht auf den dreifachen Betrag gesteigert werden kann.

Digitized by Google

20. Aus Fig. 14 ist zu erkennen, daß in $n/100$ KJ-Lösung die durch rein violette Strahlung von der größten zur Verwendung gekommenen Intensität bewirkte Widerstandsabnahme etwa 3,3 Proz. des Dunkelwiderstandes beträgt bei einer Dicke der Jodsilbermembran von 0,30 mm. Das durch Belichtung erzeugte Leitvermögen, das natürlich in der Oberfläche der Membran, wo die Lichtintensität am größten ist, den höchsten Wert besitzt und von dort nach der Tiefe hin allmählich bis Null sinkt, muß somit in einer Entfernung von der Oberfläche $= 0{,}30 \,.\, 0{,}033 \cong 0{,}010$ mm noch recht merkbar sein, da ja der Effekt der Belichtung derselbe ist, als hätte direkter Kurzschluß einer Schicht von dieser Dicke stattgefunden. Rechnet man den mittleren Absorptionskoeffizienten des Jodsilbers für die wirksame Strahlung gemäß Fig. 4 zu nicht weniger als $10 \,.\, 10^3$, was um so mehr berechtigt erscheint, als einige sehr helle Emissionslinien des Kohlebogens bei 420 $\mu\mu$ liegen, mithin in einer Region, in der k noch höhere Werte besitzt, so ergibt sich die Lichtstärke in einer Tiefe von 0,010 mm zu $e^{-100} = 10^{-43}$ der anfänglichen Intensität. Daß aber so schwache Belichtung noch merklich das Leitvermögen des Jodsilbers zu erhöhen imstande wäre, ist wohl unmöglich; man gewinnt vielmehr den Eindruck, als ob die widerstandsvermindernde Wirkung des Lichtes viel tiefer eindringe als dieses selbst. Und für diesen Schluß sind exakte Belege leicht zu erbringen. Wären nämlich die im Lichte entstehenden Ionen nur am Orte ihrer Erzeugung anzutreffen, d. h. wäre das Leitvermögen allenthalben allein durch die lokale Lichtstärke bedingt, dann müßte man erwarten, daß der oben beschriebene Austausch eines Jodsilberfilters gegen den Glasplattensatz und die dadurch bewirkte Änderung der Intensität des die Membran treffenden Lichtes an der letzteren höchstens eine Widerstandsänderung herbeiführen würde, die zum Dunkelwiderstand in demselben Verhältnisse steht, wie die Dicke des vorgeschalteten Jodsiberfilters zur Dicke der Membran. Denn unter der allerdings noch näher zu prüfenden Voraussetzung, daß die Lichtstärke in der Jodsilbermembran nach demselben zahlenmäßigen Gesetze abfällt wie in den durch Jodieren dünner Silberspiegel erhaltenen Jodsilberfiltern, sowie unter Berücksichtigung des Umstandes, daß unzweifelhaft stets in

Digitized by Google

der Jodsilbermembran alles violette Licht zur Absorption gelangt, daß also in der von der Lichtquelle abgewandten Grenzschicht der Membran die Intensität der violetten Strahlung immer gleich Null ist, erkennt man leicht, daß durch Austausch des Jodsilberfilters gegen den Glasplattensatz die Kurve der violetten Lichtstärke im Innern der Membran und damit auch die Kurve des Leitvermögens verschoben wird um die Dicke des Jodsilberfilters, und daß demnach eine Schichtdicke von der Stärke des vorgeschalteten Jodsilberfilters aus dem dunkeln in den belichteten Zustand übergeht. Erst wenn man annimmt, daß letzterem ein Leitvermögen entspricht, das als unendlich groß betrachtet werden darf gegen das Dunkelleitvermögen, würde der oben genannte höchste Wert für die Widerstandsänderung zu erwarten sein; im anderen Falle muß sie geringer ausfallen. Diese aus den erwähnten Voraussetzungen sich ergebenden Folgerungen finden indes durchaus keine Bestätigung durch das Experiment: immer ist die beobachtete Widerstandsänderung sehr viel größer als vorstehende Überlegungen höchstens erwarten lassen. Die folgende Zusammenstellung von Zahlenwerten, gewonnen an einer Membran von der Dicke $d = 0{,}30$ mm in $n/100$ KJ-Lösung läßt dies deutlich erkennen; in der ersten Vertikalreihe stehen die Dicken δ verschiedener Jodsilberfilter, in der zweiten diese Dicken ausgedrückt in Prozent der Membrandicke d, also die Werte $100\ \delta/d$, in der dritten die durch Einschalten der Jodsilberfilter in den Strahlengang bewirkten Widerstandsänderungen ΔW, und endlich in der vierten die Quotienten von dritter und zweiter Vertikalreihe.

d mm	$100\frac{\delta}{d}$ Proz.	ΔW Proz.	$\frac{\Delta W}{100\frac{\delta}{d}}$
0,00016	0,053	1,4	26
0,00030	0,10	2,0	20
0,00056	0,19	3,2	17
0,00070	0,23	3,3	14

Während also auf Grund der Vorstellung, daß das Leitvermögen des Jodsilbers an allen Stellen der Membran nur bedingt sei durch die dort herrschende Lichtstärke, Widerstandsänderungen erwartet werden müssen, die höchstens den

Digitized by Google

Wert 100 δ/d erreichen, wird in Wirklichkeit ΔW bis nahe 30 mal so groß gefunden. Es muß also mindestens eine unserer Voraussetzungen falsch sein.

Wie schon betont, ist zunächst zu untersuchen, ob der optische Absorptionskoeffizient des *feuchten* Jodsilbers, wie es in der Membran vorliegt, nicht geringer ist als derjenige des *trockenen* Materials, aus dem die Jodsilberfilter bestehen. Zur Entscheidung dieser Frage wurde das Absorptionsvermögen einer dünnen, durch Jodieren eines Silberspiegels erhaltenen Jodsilberschicht bestimmt einmal im trockenen Zustande, und sodann, wenn diese Schicht in einen mit $n/100$ KJ-Lösung gefüllten Spiegelglastrog eintauchte. Nach Berücksichtigung des in beiden Fällen etwas verschiedenen Reflexionsvermögen ergab sich, daß die trockene Schicht 0,523, die feuchte 0,506 des auffallenden Lichtes von der Wellenlänge 422 $\mu\mu$ absorbierte; der geringfügige Unterschied darf ungezwungen auf Rechnung der Beobachtungsfehler sowie der Unsicherheit bezüglich der Brechungsexponenten und damit des Reflexionsvermögens von Jodsilber gesetzt werden. Berücksichtigt man weiter, daß die Jodsilbermembran stark trüb ist, zweifellos stärker als das Material des dünnen Jodsilberfilters, so gelangt man zu dem Schlusse, daß in den Membranen die Stärke des violetten Lichtes wahrscheinlich schneller, sicher aber nicht langsamer nach der Tiefe abnimmt als in den vorgeschalteten Filtern. Von dieser Seite her ist also keine Erklärung der auffallenden Größe der ΔW-Werte zu gewinnen.

Aber noch eine andere Möglichkeit ist in Betracht zu ziehen. Es war bisher stillschweigend stets angenommen, daß die „reine Violettwirkung" den unmittelbaren Einfluß der violetten Strahlung auf Potential und Widerstand der Membran darstellte, und daß der Effekt, den das schwächer absorbierbare blaue Licht auf diese Größen ausübt, konstant sei und somit vermöge des beschriebenen Verfahrens, Austausch von Jodsilberfilter gegen Glasplattensatz, völlig aus den Beobachtungen verschwindet. Aber diese Konstanz der Blauwirkung ist doch nur dann möglich, wenn eben auch die Intensität des blauen Lichtes unverändert bleibt; und das wird, auch die vollkommene Kompensation bezüglich des reflektierten Lichtes in dem mehrfach erwähnten Sinne vorausgesetzt, nur

Digitized by Google

dann der Fall sein, wenn die Bestrahlung mit rein violettem Lichte nicht langwelliges Licht entstehen läßt, wenn also Jodsilber unter dem Einflusse violetter Bestrahlung nicht zur Fluoreszenz erregt wird. Wäre dies der Fall, dann müßte ΔW zu groß erscheinen, weil nun die vordersten, vom violetten Lichte erreichten Schichten der Membran schwach absorbierbare Strahlen emittieren würden, die in erheblichere Tiefe vordringen können.

Daß aber solche, durch Fluoreszenz entstehende langwellige Strahlung zu der im „rein violetten Licht" beobachteten Widerstandsänderung, wenn überhaupt, dann jedenfalls in höchst geringem Grade beiträgt, das folgt schon daraus, daß violette Vorbelichtung, durch welche die Widerstandsänderung im blauen Lichte auf mehr als das Dreifache anstieg, das der reinen Violettwirkung zugeschriebene ΔW kaum merklich, jedenfalls um nicht mehr als etwa 10 Proz. erhöhte. Spricht dies schon durchaus dagegen, daß Fluoreszenz erheblichen Einfluß auf das Resultat haben könnte, so war durch weitere Versuche überhaupt nicht der mindeste Hinweis auf das Vorhandensein einer Fluoreszenz zu erbringen. Zunächst ist im Phosphoroskop an einer durchfeuchteten, violett bestrahlten Jodsilberplatte kein Nachleuchten zu erkennen. Ferner erscheint eine solche Platte im starken, tief violetten Licht nicht heller als etwa ein gelbliches Papier. Wurde vor den einen Spalt eines Spektrophotometers eine Jodsilberplatte gebracht und nunmehr unter Verwendung von intensivem weißen Bogenlicht die Einstellung des Photometers in den verschiedenen Spektralbezirken vorgenommen, dann ergab sich diese Einstellung überall völlig unabhängig davon, ob aus dem weißen Lichte das Violett durch ein eingeschaltetes Jodsilberfilter entfernt war oder nicht, während doch, wenn Fluoreszenz vorläge, im letzteren Falle die scheinbare Absorption des Jodsilbers im langwelligen Spektralbereich geringer beobachtet werden müßte. Durch eine kleine Variation konnte dieser Versuch sehr empfindlich gestaltet werden: vor die Lichtquelle wurde ein Blauviolettglas gesetzt, das schon kein Grün mehr hindurchließ; wenn nunmehr das Ablesefernrohr des Photometers auf Grün eingestellt wurde, herrschte in *beiden* zu vergleichenden Teilen des Gesichtsfeldes völlige Dunkelheit, während

Digitized by Google

eine geringe Fluoreszenz der Jodsilberplatte durch eine Aufhellung der entsprechenden Fläche des Gesichtsfeldes hätte angezeigt werden müssen. Alle diese negativen Versuche berechtigen zu dem Schlusse, *daß durch violette Bestrahlung angeregte Fluoreszenz des Jodsilbers nicht vorliegt.*

Es kann somit nicht bezweifelt werden, *daß die Wirkung einer violetten Belichtung in Tiefen der Schicht bemerkbar wird, in welche das wirksame Licht selbst nicht mehr gelangen kann.* Zur Erklärung dieser Tatsache bieten sich zwei Annahmen dar: entweder vermögen die im violetten Lichte gebildeten Ionen vom Ort ihrer Entstehung in das Innere der Jodsilbermembran hineinzudiffundieren und bis zu ihrer Neutralisation merkliche Wege zurückzulegen; oder der im violetten Lichte entstehende, gegen längerwellige Strahlung empfindliche Stoff verbreitet sich mit derart großer Geschwindigkeit in der Membran, daß seine Konzentration bei gleichzeitiger violetter Bestrahlung größer ist als ohne solche, womit denn das viel tiefer eindringende blaue Licht, dessen Beimischung zum Violett bei all diesen Versuchen ja nicht vermieden werden konnte, es sein würde, welches diese große Widerstandsänderung herbeiführt. Aber gegen die letztere Vorstellung erheben sich sofort starke Bedenken. Dieselbe große Widerstandsänderung ΔW, die als Abnahme beim Zulassen der violetten Strahlung beobachtet wird, tritt ja als Zunahme bei Beseitigung des violetten Lichtes auf, obwohl doch das blaue Licht in derselben Stärke fortwirkt; und die Widerstandseinstellung geschieht wie später noch genauer zu erwähnen sein wird, in Zeiten, die sich nach wenigen hundertstel Sekunden bemessen. Wenn aber so schnell nach Abschluß des violetten Lichtes die Konzentration des blauempfindlichen Stoffs merklich gesunken sein soll, dann ist hierzu eine Diffusionsgeschwindigkeit vorauszusetzen, die wohl kurzerhand als unmöglich bezeichnet werden darf, um so mehr, als die in Betracht kommende Schichtdicke keineswegs gering sein kann, weil ja bei blauer Bestrahlung beträchtliche Widerstandsänderungen nur möglich sind, wenn die affizierte Schicht nicht unbedeutende Dicke besitzt. — Übrigens sei hier an den gelegentlich schon hervorgehobenen Umstand erinnert, der ganz allgemein gegen die Annahme spricht, daß an den der rein violetten Strahlung zugeschriebenen ΔW-Werten blaues Licht

Digitized by Google

einen merklichen Anteil habe: violette Vorbelichtung der Membran läßt die beobachteten Widerstandsänderungen um höchstens 10 Proz. zunehmen, während die entsprechenden Werte für Blau auf das Dreifache steigen. Man darf also schließen, daß auch bei gänzlichem Fehlen der störenden blauen Strahlung in violettem Lichte von der bei diesen Versuchen benutzten Intensität Widerstandsänderungen von den angeschriebenen Beträgen auftreten würden; dann aber ist an der ersten der oben gegebenen Deutungen festzuhalten, d. h. man hat anzunehmen, *daß die im violetten Licht entstehenden Ionen, bevor sie neutralisiert werden, in weit größere Tiefen einzudringen vermögen als das Licht selbst.*

21. Von besonderem Interesse mußte es nun sein, das Leitvermögen in der obersten Schicht der Jodsilbermembran, in der noch das violette Licht in voller Stärke zur Wirkung gelangt, kennen zu lernen; es handelte sich also darum, den Widerstand einer sehr dünnen, auf Glas aufgelagerten Jodsilberschicht etwa nach dem von Arrhenius angewandten Verfahren im Dunkeln und in verschiedenfarbigem Lichte zu bestimmen. Auf einer länglichen Glasplatte waren an beiden Enden je 3—4 cm^2 große Platinbelegungen, die als Elektroden dienen sollten, eingebrannt; dann wurde auf das Ganze im Wasserstoffvakuum Silber kathodisch aufgestäubt, und der sehr saubere Silberspiegel durch Einwirkung von Joddampf in Jodsilber übergeführt. Die Messung des Widerstandes X der Jodsilberschicht zwischen den beiden Platinelektroden geschah in der Art, daß in den Schließungskreis einer kleinen Akkumulatorenbatterie von etwa 20 Volt eingeschaltet war dieser Widerstand X sowie ein bekannter Drahtwiderstand W, dessen Klemmspannung mit Kompensationsvorrichtung und Elektrometer, ähnlich wie in Fig. 3, bestimmt werden konnte. Solange die Jodsilberschicht trocken war, ergab sich X sowohl im Dunkeln wie bei intensivster Belichtung unermeßbar groß; es entstand also die Aufgabe, die Schicht dauernd mit Wasser bez. verdünnter KJ-Lösung gesättigt zu erhalten, ohne daß ein die ganze Platte bedeckender Flüssigkeitsüberzug allzugut leitenden Kurzschluß zwischen den Platinelektroden herstellte. Aufpressen einer Glasplatte auf die Jodsilberschicht und Ausfüllen des zwischen beiden verbleibenden kapillaren Raumes

Digitized by Google

mit Flüssigkeit führte nicht zum Ziele; der gemessene Widerstand war zu gering und änderte sich deshalb beim Belichten nur höchst unbedeutend. Schließlich gelang folgendes Verfahren. Die Glasplatte mit Platinelektroden und Jodsilberbelegung blieb 2 Tage in $n/100$ KJ eingetaucht; dann wurde sie durch schnelles Abtupfen mit Filtrierpapier von der überschüssigen Flüssigkeit befreit und sofort in einen verschließbaren Spiegelglastrog eingehängt, dessen Boden mit $n/100$ KJ bedeckt war, und dessen Wände ringsum, mit Ausnahme einer kleinen Lücke, durch die das Licht einfallen konnte, angefeuchtetes Filtrierpapier trugen. Der Widerstand X blieb dann längere Zeit ziemlich konstant, wenn für gute Benetzung der Wände Sorge getragen war. Traf nun violettes Licht die Jodsilberschicht, so gab das Elektrometer sofort einen kräftigen Ausschlag, aus dem die Zunahme der Stromstärke, also auch, da die Polarisation des Jodsilberwiderstandes wegen der verhältnismäßig großen elektromotorischen Kraft der Stromquelle vernachlässigt werden darf, die Abnahme von X berechnet werden konnte. Es war aufs deutlichste zu erkennen, daß nur eben diejenigen Strahlen, die im Jodsilber stark absorbiert werden, merkliche Widerstandsabnahme herbeiführen; Licht, das ein dünnes Jodsilberfilter passiert hatte, lieferte trotz großer optischer Helligkeit nur höchst unbedeutende und unsichere Elektrometerausschläge. Daher konnte die Zunahme des Leitvermögens auch nur für violette Bestrahlung festgestellt werden; für die in anderen Farben angestellten Versuche sind die Beobachtungsfehler allzu erheblich. Jedenfalls kann kein Zweifel sein, daß die hier beobachteten Erscheinungen nicht thermischen Charakter haben, sondern daß sie auf dieselbe Ursache zurückzuführen sind, wie die Potential- und Widerstandsänderungen an den Jodsilbermembranen.

Das Dunkelleitvermögen des Jodsilbers kann aus diesen Messungen nicht ermittelt werden; denn da durch das Abtupfen die Flüssigkeitshaut auf Jodsilber- und Glasoberfläche keineswegs völlig beseitigt wird, so erscheint X zu klein, somit, wenn aus diesem und den Dimensionen der Jodsilberschicht deren Leitvermögen berechnet wird, letzteres zu groß. Aber diese Größe ergab sich ja schon aus dem Widerstand der Jodsilbermembran und deren Abmessungen; sie wurde oben im

Digitized by Google

Mittel zu $5{,}3 \cdot 10^{-6}\,\mathrm{cm^{-1}\,Ohm^{-1}}$ gefunden für das in $n/100$ KJ stehende Jodsilber. Die augenblicklich behandelten Versuche lehren dagegen die *Zunahme des Leitvermögens durch Belichtung;* nimmt man an, daß die Abnahme von X allein herbeigeführt werde durch die Abnahme des dem konstanten Widerstand der Flüssigkeitshaut parallel geschalteten Widerstandes der Jodsilberschicht, so läßt sich die Leitfähigkeitszunahme der letzteren leicht berechnen. Es mag betont werden, daß das so für belichtetes Jodsilber erhaltene Leitvermögen einen obern Grenzwert darstellt; denn die im Jodsilber entstehenden Ionen werden ja auch in die Flüssigkeitshaut übertreten und auch deren Widerstand verringern; nimmt die Rechnung hierauf keine Rücksicht, so muß das Leitvermögen des Jodsilbers etwas zu groß erscheinen.

Ergebnisse solcher Versuche mögen im folgenden angeführt werden. Hatte die Stromquelle eine elektromotorische Kraft von 16 Volt, so wurde, solange die Jodsilberschicht dunkel war, an dem Widerstand $W = 10^5$ Ohm eine Klemmspannung $e = 0{,}904$ Volt gemessen; wenn dann violettes Licht in voller Stärke auf die Platte auffiel, gab das Elektrometer einen Ausschlag, aus dem die Zunahme von e um 0,0140 Volt ermittelt wurde. Hieraus berechnet sich der Widerstand X im Dunkeln zu $1{,}670 \cdot 10^6$ Ohm, X' bei violetter Bestrahlung zu $1{,}643 \cdot 10^6$ Ohm; somit wird durch die Belichtung dem ursprünglichen Widerstand X ein neuer Y parallel geschaltet vom Betrage

$$Y = \frac{X \cdot X'}{X - X'} = 101 \cdot 10^6 \text{ Ohm}.$$

Nehmen wir an, daß dieser Widerstand ganz auf Rechnung des im Jodsilber selbst durch Belichtung entstehenden Leitvermögens zu setzen ist, so ergibt sich letzteres bei den Dimensionen der Jodsilberschicht von 5,0 cm Länge, 3,5 cm Breite und $0{,}60 \cdot 10^{-4}$ cm Dicke zu

$$\frac{5}{3{,}5 \cdot 0{,}6 \cdot 10^{-4} \cdot 101 \cdot 10^6} = 240 \cdot 10^{-6}\,\mathrm{cm^{-1}\,Ohm^{-1}}.$$

Da, wie vorhin erwähnt wurde, das Leitvermögen des Jodsilbers im Dunkeln etwa $5{,}3 \cdot 10^{-6}$ beträgt, hat durch Einwirkung der benutzten violetten Strahlung eine Zunahme der Leitfähigkeit auf etwa das 40- bis 50-fache stattgefunden.

Digitized by Google

Die Sättigung der Jodsilberschicht mit Wasser bez. der KJ-Lösung konnte außer in der geschilderten Weise auch dadurch aufrecht erhalten werden, daß die mit der Lösung durchtränkte Platte in Paraffinöl eingetaucht wurde, das ca. eine Woche lang mit $n/100$ KJ-Lösung mehrmals vorsichtig geschüttelt worden war. In diesem Falle waren die gemessenen Widerstände X erheblich größer, die Wasserhaut trat also mehr zurück. Auch der infolge der violetten Bestrahlung parallel geschaltet zu denkende Widerstand fand sich jetzt etwas größer als vorhin, indessen erschien nun die Jodsilberschicht nicht mehr völlig intakt, sondern stellenweise gelockert und abgebröckelt. Deshalb und weil ohnehin aus schon erwähnten Gründen das aus diesen Versuchen berechnete Leitvermögen als oberer Grenzwert zu betrachten ist, sollen nur die genannten Zahlen Berücksichtigung finden.

Die Lichtstärke in der Jodsilberschicht von 600 $\mu\mu$ Dicke ist nun freilich durchaus nicht allenthalben dieselbe; das Leitvermögen wird somit nach der Tiefe abnehmen. Der im vorstehenden berechnete Mittelwert gilt daher nicht für die oberste Schicht; deren spezifischer Widerstand muß etwas geringer sein. Eine genauere Ermittelung des letzteren setzt die Kenntnis der Verteilung des Leitvermögens im Innern der Membran voraus und soll später durchgeführt werden.

22. Es möge nun die Frage nach der *Natur der im violetten Licht gebildeten Ionen* erörtert werden. Zunächst erscheint es am plausibelsten, die Dissoziation des Jodsilbers selbst in Ag^+ und J^- anzunehmen. Nun haben die im letzten Abschnitt beschriebenen Versuche gezeigt, daß durch violette Bestrahlung das Leitvermögen des Jodsilbers auf das 40- bis 50-fache des Dunkelleitvermögens steigt; hatte auch der dort gefundene Wert nur die Bedeutung einer oberen Grenze, so ist keinesfalls anzunehmen, daß der wirkliche Betrag bis zu einer anderen Größenordnung herabgeht. Handelt es sich also bei Einwirkung violetter Strahlung um eine Dissoziation des Jodsilbers selbst, dann muß zweifellos die Konzentration der Ag- und J-Ionen im belichteten Jodsilber ein erhebliches Vielfaches betragen von der im dunkeln Jodsilber. Dann aber muß weiter geschlossen werden, daß die Konzentration dieser Ionen in der Flüssigkeit, die mit belichtetem Jodsilber im

Digitized by Google

Gleichgewicht ist, bei vielfach höheren Werten liegt als für diejenige Lösung, die in bezug auf dunkles Jodsilber gesättigt ist, daß also das *Löslichkeitsprodukt des Jodsilbers* durch Belichtung bedeutend ansteigt. Dieser Schluß nun kann experimenteller Prüfung unterworfen werden. Leitfähigkeitsbestimmungen der wässerigen Lösung würden allerdings kaum zum Ziele führen; denn da nach dem eingangs dieser Arbeit Mitgeteilten von belichtetem Jodsilber freies Jod abgespaltet wird, das, wenn auch in mäßigem Betrage, mit dem Wasser reagiert unter Bildung von Wasserstoffionen, so würde die geringe zu messende Größe stark verschleiert erscheinen durch einen ganz andern Vorgang, dessen rechnerische Berücksichtigung die genaue Kenntnis aller Gleichgewichtskonstanten voraussetzen würde. Ich habe daher eine direkte Ermittelung der Löslichkeit angestrebt. Wenn die Konzentration der Ag- und J-Ionen in der Flüssigkeit an einer violett belichteten Oberfläche des Jodsilbers größer ist als an einer dunkel gehaltenen, so müssen von einer auf Glas niedergeschlagenen Jodsilberschicht, die, in Wasser oder verdünnte KJ-Lösung tauchend, zur Hälfte violett bestrahlt wird, die belichteten Stellen dünner, die dunklen dicker werden, weil von jenen zu diesen, entsprechend den Unterschieden des osmotischen Druckes, ein Überdestillieren des gelösten Jodsilbers stattfindet. Versuche, die von diesem Gesichtspunkte aus angestellt wurden mit dickeren, auf Glasplatten aufsitzenden, in einem mit Wasser oder $n/100$ KJ-Lösung gefüllten Trog stehenden Jodsilberschichten von etwa 700 bis 1000 $\mu\mu$ Stärke, ließen nach halbstündiger Belichtung an den bestrahlten Stellen zwar deutliche Änderungen der Interferenzfarben im reflektierten Lichte erkennen, aber diese zeigten nicht eine Dickenabnahme, sondern eine Zunahme an. Eine Erklärung für das unerwartete Resultat darf wohl gesucht werden in der Annahme, daß es sich hier um ein Aufquellen des belichteten Jodsilbers handelt, um eine beginnende Trübung, wie sie an trocknen Jodsilberschichten beim Belichten in Luft bekannt ist.[1]) Diese Erscheinung, welche die gegenwärtig gesuchte Dickenänderung völlig verdecken muß, wird, da sie zweifellos ein Volumphänomen ist, dadurch zurück-

1) Vgl. H. Scholl, l. c.

Digitized by Google

gedrängt werden können, daß der Jodsilberschicht eine geringe Dicke gegeben wird; von letzterer kann ja die durch Löslichkeitszunahme an den bestrahlten Stellen verursachte Dickenänderung, als eine reine Oberflächenerscheinung, nicht abhängen, solange man nicht etwa in die Nähe molekularer Dimensionen herabgeht. In der Tat blieb denn auch die Aufquellung an den belichteten Teilen aus, als die Dicke der Schicht geringer, etwa 200 bis 300 $\mu\mu$ gewählt war; aber das Umgekehrte, ein Dünnerwerden dort, wo das Licht gewirkt hatte, konnte auch nach einstündiger Bestrahlung nicht erkannt werden. Nun ist freilich wegen der überhaupt geringen Löslichkeit des Jodsilbers in Wasser der Versuch in dieser Form wenig empfindlich; es hätte doch schon sehr bedeutender Zunahme der Löslichkeit bedurft, wenn dieselbe unter den geschilderten Umständen zutage treten sollte. Ganz erheblich muß offenbar die Empfindlichkeit gesteigert werden, wenn die Belichtung nicht in Wasser, sondern in solchen Lösungen geschieht, die beträchtlichere Mengen von Jodsilber gelöst enthalten; denn nimmt die Sättigungskonzentration der Ag- und J-Ionen zu, so muß ein Entsprechendes auch für die Konzentration des komplexen Salzes gelten, wenn nur, was wohl ohne Zweifel anzunehmen ist, die Gleichgewichtskonstante, die das Verhältnis beider Konzentrationen zueinander regelt, durch die Belichtung keine Änderung erfährt. Neue Versuche wurden deshalb in konzentrierteren, mit Jodsilber im Dunkeln gesättigten Lösungen von KJ angestellt. Dabei fand sich, daß starke Lösungen nicht benutzt werden können, weil in solchen die eingetauchte Jodsilberschicht, auch im Dunkeln, alsbald völlig trüb wird; deshalb wurde die Konzentration zu 0,5 norm. gewählt. Die Gesamtmenge des in solcher Flüssigkeit gelösten Jodsilbers war leicht durch Titrieren mit Silbernitratlösung von bekannter Konzentration bis zu eben nicht verschwindender Trübung zu ermitteln; sie ergab sich zu 0,33 g AgJ im Liter. In einen mit dieser Lösung gefüllten Glastrog wurde nun eine auf Glas aufsitzende Jodsilberschicht von etwa 300 $\mu\mu$ Dicke gebracht und nach mehrstündigem Stehen im Dunkeln 1 Stunde lang mit intensivem violetten Lichte zur Hälfte bestrahlt. Nach dieser Behandlung war gar kein Unterschied zwischen den belichteten und den dunkel gehaltenen Teilen der

Digitized by Google

Platte zu bemerken, obwohl unzweifelhaft beiderseits von der scharfen Belichtungsgrenze ein Dickenunterschied von ca. 15 Proz. leicht und sicher an einer Verschiedenheit der Interferenzfarben sowie an einer Verschiebung des Interferenzstreifens im Spektrum des reflektierten Lichtes hätte erkannt werden müssen. Daß nicht etwa eine durch größere Löslichkeit herbeigeführte Dickenabnahme der belichteten Stelle gerade kompensiert wurde durch die oben besprochene Aufquellungserscheinung, folgt daraus, daß nachher dieselbe Platte 1 Stunde lang in reinem Wasser belichtet werden konnte, ohne daß diese Aufquellung hervortrat. Wenn also an der belichteten Hälfte überhaupt Auflösung von Jodsilber stattgefunden hat, so ist die Dicke der gelösten Schicht sicher geringer als $0{,}15 \cdot 300 = 45\ \mu\mu$. Pro cm^2 Oberfläche der AgJ-Schicht ist das gelöste Gewicht somit kleiner als $45 \cdot 10^{-7} \cdot 6 = 27 \cdot 10^{-6}$ g, das spez. Gew. des $AgJ = 6$ gesetzt. Nimmt man nun an, daß nach Verlauf von einer Stunde die Sättigungskonzentration erreicht ist für eine Flüssigkeitsschicht von mindestens 0,5 cm Dicke, so verteilt sich das eben berechnete AgJ-Gewicht auf ein Flüssigkeitsvolum von 0,5 cm^3; es hat somit der AgJ-Gehalt der mit belichtetem Jodsilber im Gleichgewicht stehenden Lösung pro Liter um höchstens $2000 \cdot 27 \cdot 10^{-6} = 54 \cdot 10^{-3}$ g zugenommen. Da der ursprüngliche Gehalt $330 \cdot 10^{-3}$ g pro Liter betrug, ist also infolge der Belichtung die Konzentration des Jodsilbers höchstens auf das $(1 + 54/330) = 1{,}16$-fache gestiegen. *Die Löslichkeit des intensiv violett belichteten Jodsilbers ist somit, wenn überhaupt, dann höchstens 15 bis 20 Proz. größer als die des dunklen Salzes.*

Nun waren allerdings die Versuche über die Leitfähigkeitszunahme angestellt an Jodsilber, das mit $n/100$ KJ-Lösung gesättigt war, während bei den Löslichkeitsversuchen das in 0,5 norm. KJ-Lösung stehende Salz verwendet wurde. Aus den Fig. 14 und 15 ist deutlich zu erkennen, daß ΔW und somit auch die verhältnismäßige Zunahme des Leitvermögens um so kleiner wird, je konzentrierter die KJ-Lösung ist, welche die Membran durchdringt; danach muß also geschlossen werden, daß die Leitfähigkeitszunahme einer mit 0,5 norm. KJ-Lösung durchtränkten Jodsilberschicht bei weitem nicht, wie es bei Durchdringung des Jodsilbers mit $n/100$ KJ-Lösung

Digitized by Google

der Fall war, durch violette Belichtung auf den 40- bis 50-fachen Betrag des Dunkelwertes steigen würde. Indes dies liegt offenbar daran, daß in der konzentrierten Lösung das von andern Ionen als denen des Jodsilbers herrührende Dunkelleitvermögen bereits sehr groß ist; daher muß jetzt unzweifelhaft. auch wenn die Dissoziation des Jodsilbers in eben dem Maße zunimmt, wie das bei der mit $n/100$ KJ-Lösung durchtränkten Schicht der Fall war, die verhältnismäßige Leitfähigkeitszunahme viel geringer ausfallen. Man wird also an der Annahme festhalten können — und nichts spricht gegen eine solche — daß, wenn es sich bei Belichtung wirklich um einen Zerfall von Jodsilber selbst handelt, dessen Dissoziationsgrad nur von der Intensität der einwirkenden violetten Strahlung, nicht aber von Art und Stärke der gelösten Flüssigkeit abhängt. Dann aber erscheint es als ein nicht zu beseitigender Widerspruch, daß einerseits die Dissoziation im violetten Lichte um ein Vielfaches größer ist als im Dunkeln, während andererseits die Löslichkeit des Jodsilbers gar nicht oder nur ganz minimal ansteigt. Die Vorstellung, von der diese Überlegungen ausgingen, daß nämlich die Zunahme des Leitvermögens bei violetter Bestrahlung bedingt sei durch einen Zerfall des Jodsilbers selbst in seine Ionen, muß also wohl, als mit den Versuchsergebnissen unvereinbar, fallen gelassen werden.

23. Können es nicht die Ionen des Jodsilbers selbst sein, welche die bei violetter Bestrahlung beobachtete Widerstandsabnahme bewirken, dann kommen, falls es sich überhaupt um gewöhnliche, elektrolytische Ionen handelt, nur diejenigen der im Jodsilber gelösten Stoffe, also des Wassers und der in der Lösung enthaltenen Salze KJ etc. in Betracht; man hätte sich etwa vorzustellen, daß im Lichte das Gleichgewicht zwischen dissoziiertem und undissoziiertem Anteil dieser Stoffe zugunsten des ersteren verschoben wird, d. h. daß in bezug auf das Gelöste die dissoziierende Kraft des Lösungsmittels zunimmt.

Die erwähnte Anschauung scheint insofern fruchtbar zu sein, als sie eine Erklärung der auffallenden Zunahme des Dunkelwiderstandes nach violetter Belichtung ermöglichen könnte. Wenn nämlich die im Jodsilber gelösten Stoffe, deren Dissoziation im Dunkeln gering, aber endlich anzunehmen ist,

Digitized by Google

im Lichte stärker dissoziiert sind, so wird das im Dunkeln hergestellte Gleichgewicht durch Bestrahlung gestört: Die neu gebildeten Ionen werden aus den belichteten Teilen der Jodsilbermembran in die tiefer gelegenen dunklen Partien sowie in die Flüssigkeit hineindiffundieren müssen, so daß eine Verarmung der vorderen Membranschichten an gelöstem Stoffe und damit eine Zunahme von deren Dunkelwiderstand resultiert. — Eine Stütze für die angedeutete Vorstellung könnte man auch in der Tatsache erblicken, daß das Dunkelleitvermögen der Membran durchaus nicht dem Leitvermögen der durchdringenden Flüssigkeit proportional ist, vielmehr in konzentrierteren Lösungen verhältnismäßig viel zu klein ausfällt. Das deutet doch, da wenigstens im Dunkeln an der elektrolytischen Natur der Leitung nicht zu zweifeln ist, entschieden auf einen sehr geringen Dissoziationsgrad für die im Jodsilber gelösten Stoffe hin; und daher ist es möglich, daß Zunahme der dissoziierenden Kraft des Jodsilbers durch violette Belichtung das Leitvermögen so außerordentlich zu steigern vermag.

Aber nach allem, was man über die dissoziierende Kraft von Lösungsmitteln weiß, ist anzunehmen, daß dieselbe sich nicht nur bezüglich etwaiger gelöster Stoffe, sondern auch des Lösungsmittels selbst äußert: ein Lösungsmittel, in welchem gelöste Körper stark dissoziiert sind, pflegt auch selbst merklich elektrolytisch zerfallen zu sein.[1]) Von diesem Gesichtspunkte erscheint der vorhin besprochene Erklärungsversuch wenig befriedigend; wollte man auch den Hauptanteil an dem Leitvermögen der Jodsilbermembranen den Ionen der gelösten Stoffe zuschreiben, immer müßte man doch erwarten, daß eine durch violette Bestrahlung bewirkte und auf Zunahme der dissoziierenden Kraft des Jodsilbers zurückzuführende Vergrößerung der Konzentration dieser Ionen Hand in Hand gehen werde mit einem entsprechenden Wachsen des wenn an sich auch höchst geringfügigen Zerfalls von Jodsilber selbst. Dann aber sollte doch dessen Löslichkeit in ähnlicher Weise ansteigen; und das ist nach den mitgeteilten Versuchen ganz sicher nicht der Fall. Die Schwierigkeiten, die im vorigen Abschnitt erörtert wurden, sind also keineswegs beseitigt.

1) P. Walden, Zeitschr. f. phys. Chemie, **46**. p. 103. 1903.

Digitized by Google

24. Der Widerspruch, der zwischen der großen Leitfähigkeitszunahme und der geringen Löslichkeitserhöhung des Jodsilbers im violetten Lichte besteht, scheint unvermeidlich, solange man an der elektrolytischen Natur der im Lichte gebildeten Ionen festhält; er würde offenbar verschwinden durch die Annahme, daß die bei Bestrahlung auftretenden Elektrizitätsträger freie Elektronen sind. Aber man wird diese Hypothese nur dann für diskutabel halten, wenn sich eine positive Stütze für dieselbe beibringen läßt. Eine solche darf man nun wohl erblicken in den Ergebnissen des *Versuches, die Beweglichkeit der Lichtionen zu ermitteln* unter der Annahme, daß dieselben elektrolytischer Natur seien; ausgehend von einigen, zwar nicht streng beweisbaren, aber doch plausibeln Voraussetzungen kann man einen Wert errechnen, von dem sich sagen läßt, daß er kleiner sein muß als die mittlere Beweglichkeit der im Lichte gebildeten Ionen. Die Grundlage für diese Betrachtungen ist die folgende. In einem früheren Abschnitte konnte gezeigt werden, daß die Lichtionen, bevor sie neutralisiert werden, etwa 20—30 mal so tief in die Membran eindringen als das Licht selbst; die Verteilung der Ionenkonzentration, also auch der Leitfähigkeit, kann somit nur in ganz untergeordnetem Grade abhängig sein von der Eindringungstiefe des violetten Lichtes, vielmehr werden hier nahe ausschließlich maßgebende Bedeutung haben die Diffusionsgeschwindigkeit der Ionen sowie die Schnelligkeit, mit der dieselben neutralisiert oder in anderer Weise vernichtet werden. Es wird daher gerechtfertigt sein, die Berechnungen zu begründen auf der Vorstellung, daß die Bildung der Ionen durch violette Bestrahlung nur stattfinde in einer unendlich dünnen, oberflächlichen Schicht der Jodsilbermembran, und daß von deren Oberfläche nach tiefer gelegenen Schichten hin die Konzentration beim stationären Gleichgewicht stetig abnehme gemäß einem Gesetze, daß nur die beiden genannten Faktoren berücksichtigt. Die genauere Formulierung dieses Gesetzes erfordert bestimmte Annahmen über die Art der im Lichte stattfindenden Dissoziation: dieselbe habe binären Charakter und liefere je ein einwertiges Anion und Kation; deren Konzentrationen müssen dann allenthalben einander gleich sein.

Nach diesen Festsetzungen ist es leicht, die Art der Ver-

Digitized by Google

teilung des Leitvermögens anzugeben. Die Äquivalentkonzentration c je eines der im Lichte gebildeten Ionen, ausgedrückt in Grammäquivalenten pro Kubikzentimeter, ist offenbar eine Funktion von Ort und Zeit; bei gleichmäßiger Bestrahlung der einen Grenzfläche der Jodsilbermembran kommt von den drei Raumrichtungen nur die eine x senkrecht zur Plattenoberfläche in Betracht. Somit ist $c = f(x, t)$. In einem im Innern der Jodsilbermembran mit seiner Achse der X-Richtung parallel gelegenen zylindrischen Volumelement, dessen Entfernung von der bestrahlten Grenzfläche x, dessen Höhe dx und dessen Querschnitt 1 sei, wird während der Zeit dt, wenn D die Diffussionskonstante bedeutet, die Konzentration c der Ionen durch Diffusion zunehmen um $D(\partial^2 c/\partial x^2)\,dt$, während sie gleichzeitig infolge des Zusammentretens der Ionen zum undissoziierten Stoffe verringert wird um $\alpha c^2 dt$. Die letztere Beziehung wird nur dann exakt gelten, wenn die im Licht gebildeten Ionen in der unbelichteten Membran nicht bereits in geringerer Konzentration vorhanden waren; wäre das wohl der Fall, dann würde ein komplizierterer Ausdruck einzusetzen sein, der auch die Konzentration des undissoziierten Stoffs und dessen Zerfall im Dunkeln zu berücksichtigen hätte. Das Problem würde dann, da mehrere unbekannte Größen einzuführen wären, nicht lösbar sein; mit Rücksicht hierauf sowie auf den Umstand, daß das Leitvermögen der belichteten Schichten ganz erheblich größer ist als dasjenige der dunkeln, soll die Berechnung unter der erwähnten vereinfachenden Annahme durchgeführt werden; erhebliche Fehler sind dabei nicht zu befürchten. Bemerkt möge sein, daß dann, wenn eine der im Lichte gebildeten Ionengattungen schon in der dunkeln Membran in erheblicher Konzentration vorhanden ist, die Konzentrationsabnahme infolge des Zusammentretens der Ionen besser $= \alpha c\,dt$ zu setzen wäre; die unter dieser Voraussetzung durchgeführte Rechnung liefert aber sehr nahe denselben Wert für die Beweglichkeit, wie er sich für die oben festgesetzte Annahme ergeben wird.

Die Differentialgleichung, der die Konzentration folgt, lautet also:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D\,\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - \alpha c^2. \tag{1}$$

Digitized by Google

Nach Nernst[1]) ist für Elektrolyte die Diffusionskonstante, d. h. die durch das Konzentrationsgefälle 1 in einem Tag durch die Querschnittseinheit getriebene Stoffmenge bei 18°

$$D' = 0{,}0485 \frac{u\,v}{u+v},$$

wo u und v die Beweglichkeiten von Anion und Kation bedeuten, ausgedrückt in solcher Einheit, daß ihre Summe das Äquivalentleitvermögen, bezogen also auf die pro cm³ angegebene Äquivalentkonzentration, ergibt. Wird als Zeiteinheit die Sekunde gewählt, so ist demnach die Diffusionskonstante D zu setzen

$$D = \frac{0{,}0485}{24.60.60} \frac{u\,v}{u+v} = 5{,}2\,.\,10^{-7} \frac{u\,v}{u+v}.$$

Nun sei $u = m\,v$, wo $m \gtreqless 1$. Dann ist $u\,v = m\,v^2$ und $u + v = (m+1)\,v$, somit

$$\frac{u\,v}{u+v} = \frac{m}{m+1} v = \frac{m}{(m+1)^2}(u+v) = \frac{u+v}{m + \frac{1}{m} + 2}$$

oder, da $(m + 1/m) \geqq 2$

$$\frac{u\,v}{u+v} \leqq \frac{u+v}{4},$$

also etwa

$$\frac{u\,v}{u+v} = \varrho \frac{u+v}{4}$$

wo $\varrho \leqq 1$. Mithin wird

(2) $$D = 5{,}2\,.\,10^{-7}\,\varrho \frac{u+v}{4} = 1{,}30\,.\,10^{-7}\,\varrho\,\Lambda,$$

wenn $u + v = \Lambda$ = Äquivalentleitvermögen.

Folglich entsteht aus (1)

$$\Lambda \frac{\partial c}{\partial t} = 1{,}30\,.\,10^{-7}\,\varrho\,\Lambda^2 \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - \frac{\alpha}{\Lambda}\Lambda^2 c^2,$$

oder, da $\Lambda c = \lambda$ = spezifisches Leitvermögen

(3) $$\frac{\partial \lambda}{\partial t} = 1{,}30\,.\,10^{-7}\,\varrho\,\Lambda \frac{\partial^2 \lambda}{\partial x^2} - \frac{\alpha}{\Lambda}\lambda^2.$$

Beim stationären Belichtungszustand ist $\partial\lambda/\partial t = 0$, folglich wenn

(4) $$p^2 = \frac{10^{-7}}{1{,}30} \cdot \frac{\alpha}{\varrho\,\Lambda^2},$$

(5) $$\frac{d^2\lambda}{dx^2} = p^2\lambda^2$$

1) W. Nernst, Theoret. Chemie 4. Aufl. 1903. p. 370.

Digitized by Google

mit den Grenzbestimmungen:

$$\lambda = \lambda_0 \text{ für } x = 0$$

und

$$\lambda = 0 \text{ sowie } \frac{d\lambda}{dx} = 0 \text{ für } x = \infty .$$

Diesem System von Bedingungsgleichungen wird, wovon man sich durch Differenzieren leicht überzeugt, genügt durch die Funktion

$$\lambda = \left(\frac{2r}{2 + qrx}\right)^2, \tag{6}$$

worin bedeutet

$$r = \sqrt{\lambda_0} \quad \text{und} \quad q = \sqrt{2/3} \cdot p .$$

Somit ist λ für jedes x angebbar, wenn die beiden Größen r und q bekannt sind; deren Bestimmung erfordert also zwei voneinander unabhängige Beobachtungen.

Das gesamte, an irgendeiner Stelle der Jodsilberschicht vorhandene Leitvermögen ist die Summe aus dem Anteil l, der von den auch im Dunkeln beständigen Ionen herrührt, und dem durch Belichtung auftretenden Wert von λ, ist also gleich $(l + \lambda)$. Mithin ist der Betrag, den die in der Tiefe x befindliche Schicht von der Dicke dx zum Gesamtbetrag des Hellwiderstandes W_h der Membran leistet

$$dW_h = \frac{1}{F} \frac{dx}{l + \lambda},$$

wenn F den Querschnitt der bestrahlten Membran bedeutet. Daraus entsteht nach einigen Umformungen

$$dW_h = \frac{dx}{Fs^2} \left[1 - \frac{1}{1 + \left[\frac{s}{2r}(2 + qrx)\right]^2}\right],$$

wo $s = \sqrt{l}$. Demnach ist, wenn die Dicke der Membran $= \delta$

$$W_h = \frac{\delta}{Fs^2} - \frac{2}{Fqs^3} \int_{s/r}^{s(2+qr\delta)/2r} \frac{dy}{1 + y^2},$$

oder, da $\delta / Fs^2 = W_d$

$$W_d - W_h = \frac{2}{Fqs^3} \left(\operatorname{arc\,tg}\left[\frac{s}{2r}(2 + qr\delta)\right] - \operatorname{arc\,tg}\frac{s}{r}\right).$$

Daraus folgt also für die verhältnismäßige Widerstandsänderung

Digitized by Google

ΔW in Prozent des Dunkelwiderstandes, deren Zahlenwert ja experimentell bestimmt wurde

$$(7)\quad \begin{cases} \Delta W = 100\,\dfrac{W_d - W_h}{W_h} \\ \qquad = \dfrac{200}{q\,s\,\delta}\left(\operatorname{arc\,tg}\left[\dfrac{s}{2r}(2 + q\,r\,\delta)\right] - \operatorname{arc\,tg}\dfrac{s}{r}\right). \end{cases}$$

Eine zweite Beziehung liefert der Versuch betreffend die bei Belichtung entstehende Widerstandsänderung von dünnen, auf Glas aufsitzenden Jodsilberschichten, von dem oben (20) die Rede war; in diesem Fall ist offenbar das Integral über alle bei Belichtung auftretenden Leitvermögen sämtlicher parallel geschalteter Elementarschichten der Jodsilberhaut, also die Größe

$$\int_0^d \frac{B}{L}\,\lambda\,dx,$$

wo L die Länge der Jodsilberschicht auf der Glasunterlage, gemessen zwischen den Elektroden, B der Breite der Schicht und d deren Dicke bedeutet, gleich zu setzen dem Reziproken desjenigen Widerstandes Y, der zum ursprünglichen, bei Dunkelheit beobachteten Widerstand X parallel geschaltet zu denken ist, damit der Hellwiderstand X' resultiere. Es ist also

$$\frac{1}{Y} = \int_0^d \frac{B}{L}\,\lambda\,dx = \frac{B}{L}\,4\,r^2 \int_0^d \frac{dx}{(2 + q\,r\,x)^2},$$

folglich

$$(8)\qquad Y = \frac{L}{B}\,\frac{2 + q\,r\,d}{2\,r^2\,d}.$$

Aus (7) und (8) sind q und r zu berechnen, am bequemsten in der Weise, daß zunächst in (8) $q\,r\,d$ gegen 2 vernachläßigt und dann ein angenäherter Wert für r ermittelt wird, dessen Einführung in (7) einen Näherungswert für q liefert, mit dem die Rechnung zu wiederholen ist.

Zur zahlenmäßigen Bestimmung von q und r sind folgende Versuchsdaten benutzt worden, welche sich auf Jodsilberplatten beziehen, die von $n/100$ KJ-Lösung durchdrungen sind;

für (7): $\Delta W = 3{,}3$ Proz., $\delta = 0{,}030$ cm, $s = 2{,}31.10^{-3}\,\mathrm{Ohm}^{-1/2}\,\mathrm{cm}^{-1/2}$;

Digitized by Google

für (8): wenn vor die Lampe dieselben Filter (Violettglas, Glasplattensatz etc.) eingeschaltet wurden wie im vorigen Fall, die wirksame Lichtstärke also beide Male gleich war:

$Y = 410 \cdot 10^6$ Ohm, $L = 5{,}0$ cm, $B = 3{,}5$ cm, $d = 0{,}60 \cdot 10^{-4}$ cm.

Aus diesen Größen berechnet sich

(9) $$r = 8{,}70 \cdot 10^{-3}, \quad q = 1{,}13 \cdot 10^6.$$

Betont sei, daß der berechnete Wert von r aus zwei Gründen zu groß sein muß. Voraussetzung mußte ja sein, daß die Abnahme des Leitvermögens nach der Tiefe hin in den beiden angezogenen Fällen dieselbe sei. Demgegenüber ist leicht zu erkennen, daß bei der dünnen auf Glas aufsitzenden Jodsilberschicht, von deren Rückseite die hinzudiffundierten Ionen nicht wegdiffundiern können, das Konzentrationsgefälle ein kleineres ist als in der dicken Membran, und daß deshalb in ersterer Y verhältnismäßig zu klein gemessen, also r zu groß berechnet wurde; doch dürfte dieser Fehler von geringer Bedeutung sein. Schwerer könnte wohl der Umstand ins Gewicht fallen, daß das Austreten der Lichtionen aus der Oberfläche der belichteten Membran in die umgebende Flüssigkeit nicht berücksichtigt werden kann; würde das geschehen, so würde für r in (7) ein geringerer Wert einzuführen sein als er sich aus (8) ergibt. Wenn aber r kleiner wird, dann muß auch q kleiner werden, damit die Gleichungen erfüllt bleiben; dem berechneten Wert von q kommt somit die Bedeutung eines oberen Grenzwertes zu. Also wird, da

$$q = \sqrt{\frac{2}{3}} \cdot p \text{ und } p^2 = \frac{10^7}{1{,}30} \frac{\alpha}{\varrho \Lambda^2}$$

gesetzt war,

$$\frac{\alpha}{\varrho \Lambda^2} < 2{,}50 \cdot 10^5,$$

oder da $\varrho \leqq 1$,

(10) $$\frac{\alpha}{\Lambda^2} < 2{,}50 \cdot 10^5.$$

25. Eine zweite zahlenmäßige Beziehung zwischen α und Λ, welche in Verbindung mit der eben ermittelten die Isolierung beider Größen ermöglicht, läßt sich gewinnen aus der Geschwindigkeit, mit welcher die Jodsilbermembran nach Be-

Digitized by Google

ginn der Verdunkelung dem definitiven Dunkelwiderstand zustrebt.

Es möge zunächst die bei den einschlägigen Versuchen benutzte experimentelle Einrichtung beschrieben werden. Mittels einer rotierenden, mit sektorenförmigen Ausschnitten versehenen Pappscheibe wurde eine intermittierende Belichtung der Jodsilbermembran hergestellt; ein auf der Pappscheibe befestigter, also synchron mit ihr umlaufender Unterbrecher vermittelte in den geeigneten Augenblicken während ganz bestimmter Zeitdauern den Kontakt mit einer Brückenanordnung, welche den während dieser Kontaktzeit herrschenden mittleren Widerstand der Membran zu messen gestattete. Da hierbei, der starken Polarisierbarkeit der Membran wegen, Gleichstrom nicht verwendet werden durfte, andererseits aber die üblichen Wechselstrommeßinstrumente geringe Empfindlichkeit besitzen, wurde unter Vermittelung eines rotierenden Stromwenders aus einer kleinen Akkumulatorenbatterie erhaltener kommutierter Gleichstrom benutzt, dessen Intensität in der Diagonale der Brückenschaltung, nachdem er durch einen zweiten, mit dem ersten mechanisch fest verbundenen und synchron laufenden Stromwender in gleichgerichteten Strom zurückverwandelt worden war, mittels eines empfindlichen Galvanometers gewöhnlicher Art ziemlich genau gemessen werden konnte. Die ganze Anordnung gestaltete sich folgendermaßen. Die Pole der Gleichstromquelle waren mit zwei auf dem ersten Stromwender schleifenden Kontaktfedern verbunden; zwei weitere Federn nahmen den kommutierten Strom ab, der nun zwei gegnüberliegenden Eckpunkten des Brückenschemas zugeleitet wurde. Von den beiden anderen Eckpunkten führten unter Vermittelung des anfangs erwähnten, an der Pappscheibe befestigten Unterbrechers Drähte zu zwei auf dem zweiten Stromwender schleifenden Federn, während die beiden anderen Federn desselben durch das Galvanometer geschlossen waren. Die beiden Stromwender einerseits und die Pappscheibe mit Unterbrecher andererseits wurden durch je einen Elektromotor angetrieben. Das von der Bogenlampe ausgehende Strahlenbündel fiel, nachdem es die geeigneten Farbgläser durchsetzt hatte, auf die rotierende Pappscheibe und traf intermittierend den unmittelbar hinter letzterer aufgestellten Trog mit der

Jodsilbermembran. Die Pappscheibe besaß zwei Ausschnitte, die je 90° umfaßten; es wechselten also bei einer Umdrehung zwei Belichtungs- und Dunkelperioden von gleicher Dauer miteinander ab. Der Stromunterbrecher trug auf seiner Peripherie zwei Kontaktstücke, die sich je über einen Winkel von 45° erstreckten, so daß während einer Umdrehung der Galvanometerkreis zweimal geschlossen wurde und die Kontaktdauer in Summa $^1/_4$ der ganzen Zeit betrug. Die Kontaktfeder für den Stromunterbrecher war an einer, den Bürstenhebeln der Dynamomaschinen ähnlichen Vorrichtung befestigt, die es gestattete, den Kontakt an eine beliebige Stelle der Belichtungsperiode zu legen.

Wurde, während zunächst zwischen Bogenlampe und rotierender Scheibe ein undurchsichtiger Schirm eingeschoben war, die ganze Anordnung unter Strom gesetzt, so zeigte im allgemeinen das Galvanometer keine gute Ruhelage, sondern schwankte in einem Bereich von mehreren Skalenteilen unregelmäßig hin und her. Der Grund hierfür ist darin zu suchen, daß die Kommutationen des Stromes in den beiden Stromwendern nicht stets genau zur gleichen Zeit stattfinden, daß vielmehr geringe Verschiedenheiten in den Breiten der Kontaktstreifen auf der Peripherie der walzenförmigen Stromwender zu unregelmäßigen Stromstößen Anlaß geben. Natürlich sind diese Schwankungen der Ruhelage geringer, wenn die Einstellung des Brückendrahtes dem Widerstandsverhältnis entspricht, wenn also überhaupt geringe Ströme den Galvanometerkreis durchfließen, ganz kam aber auch hier die Nadel nicht zur Ruhe. Im übrigen konnten die Schwankungen verringert werden durch Verwendung eines nicht zu schnell schwingenden Magnetsystems, sowie durch möglichst sorgfältig Einstellung der Kontaktfedern an den Stromwendern, derart, daß die Unterbrechungsstellen an zusammengehörigen Federn möglichst gleichzeitig vorübergingen. Nun ließen sich Widerstandsmessungen der Membran in ganz derselben Weise vornehmen wie von Drahtwiderständen; die Walze der Kohlrauschschen Brücke konnte leicht so eingestellt werden, daß das Galvanometer im Mittel dieselbe Einstellung zeigte wie im stromlosen Zustand, und daß Abweichungen von dieser Einstellung sich durch Erscheinen

Digitized by Google

höherer oder niederer Zahlen im Ablesefernrohr dokumentierten. Die Größe der Galvanometerausschläge, die einer bestimmten Verschiebung des auf dem Draht gleitenden Kontaktes entsprechen, also die Empfindlichkeit, nahm wegen der Häufung aller Unregelmäßigkeiten bei den Kommutationen mit steigender Zahl der Stromwechsel ab; daher konnte diese nicht größer als etwa 80 pro Sek. gewählt werden.

Nachdem nunmehr der Brückenwalze eine solche Einstellung gegeben worden war, daß das Galvanometer um denjenigen Punkt schwankte, der dem stromlosen Zustand entsprach, wurde der Schirm zwischen Bogenlampe und rotierender Scheibe entfernt und beobachtet, ob und welcher Ausschlag des Galvanometers dabei erfolgte. *Ein solcher war nun niemals zu erkennen,* wenn der Schluß des Galvanometerkreises nicht vor dem Augenblick begann, in dem die Belichtung der Membran eben geendet hatte; dagegen entstanden stets dann deutliche Verschiebungen der Galvanometereinstellung, wenn ein mehr oder weniger erheblicher Teil der Kontaktzeit mit der Belichtungsperiode zusammenfiel. Wurde nun — wieder bei dauernder Dunkelheit — der Galvanometerausschlag de festgestellt für eine bestimmte Einstellungsänderung da der Brückenwalze, und danach diejenige Verschiebung A der Walzeneinstellung ermittelt, welche bei dauernder Belichtung, während also die Pappscheibe stillstand, das Galvanometer auf den dem stromlosen Zustand entsprechenden Punkt zurückbrachte, so ließ sich hieraus und aus dem Betrag ε der Galvanometerschwankung leicht eine obere Grenze für die Abweichung des mittleren, während der Kontaktzeit herrschenden Widerstandes w_m vom definitiven Dunkelwert w_d berechnen. Der bei der intermittierenden Belichtung unter den geschilderten Umständen entstehende Ausschlag des Galvanometers kann ja höchstens den Betrag ε haben, während der bei dauernder Belichtung unter sonst den gleichen Bedingungen (gleicher Kontaktdauer etc.) entstehende Ausschlag, wie er also einer Verschiebung A der Brückenwalze entspricht, $A.de/da$ betragen würde. Da nun der das Galvanometer durchfließende Strom i, falls die beiden Widerstandsverhältnisse in den vier Zweigen wenig voneinander abweichen, deren Differenz nahe proportional ist, so werden

Digitized by Google

die beiden eben genannten Galvanometerausschläge, die ja jeweils die Größen

$$\frac{1}{T}\int_0^\tau i\,dt$$

messen, worin τ die Kontaktdauer, T die halbe Umdrehung der Pappscheibe bedeutet, in dem Verhältnis stehen

$$\frac{\int_0^\tau (w_d - w)\,dt}{\int_0^\tau (w_d - w_h)\,dt},$$

wenn w den als Funktion der Zeit zu betrachtenden Momentanwert des Membranwiderstandes darstellt. Es besteht also die Beziehung

$$\frac{\varepsilon}{A\,\frac{de}{da}} \geqq \frac{\int_0^\tau (w_d - w)\,dt}{(w_d - w_h)\,\tau}.$$

Bezeichnet nun w_m den mittleren, während der Kontaktzeit herrschenden Widerstand, ist also

$$w_m \tau = \int_0^\tau w\,dt,$$

somit

$$\int_0^\tau (w_d - w)\,dt = (w_d - w_m)\,\tau,$$

so wird

$$\frac{w_d - w_m}{w_d - w_h} = Q \leqq \frac{\varepsilon}{A}\,\frac{da}{de}. \tag{11}$$

Bei dem schwach absorbierbaren grünen und blauen Licht, für das die Widerstandsänderung nach vorheriger violetter Bestrahlung groß ist, fiel dieser obere Grenzwert für das Verhältnis Q klein aus. So ergab sich für blaue Bestrahlung, wenn die Verdunkelung der Membran gleichzeitig mit dem Schluß des Galvanometerkreises erfolgte und die Zahl der

Digitized by Google

Umdrehungen des Unterbrechers 350 pro Minute, somit die Dauer eines Kontaktes

$$\tau = \frac{1}{8} \cdot \frac{60}{350} = 0{,}0215 \text{ Sek.}$$

betrug:

$$de = 8{,}5 \text{ mm} \quad \text{für} \quad da = 0{,}020\,, \quad A = 0{,}050\,, \quad \varepsilon = 0{,}5 \text{ mm}\,,$$

somit

$$Q_{\text{blau}} \leqq \frac{0{,}5}{0{,}050} \frac{0{,}020}{8{,}5} = 0{,}024\,.$$

Wesentlich ungünstiger liegen die Verhältnisse bei violetter Bestrahlung, da hier die ganze Widerstandsänderung, also A, sehr viel kleiner ist, während natürlich der den Grenzwert von Q bestimmende Betrag ε der unregelmäßigen Galvanometerschwankungen nicht geringer als im vorigen Fall wird. Durch sorgfältige Beachtung alles dessen, was die gesamte Empfindlichkeit erhöhen kann, war es schließlich möglich, bis zu folgenden Werten zu gelangen: bei $\tau = 0{,}0167$ Sek. betrug $\varepsilon = 0{,}5$ mm, $de = 10$ mm für $da = 0{,}010$ und $A' = 0{,}012$ für die gesamte, Violett und Dunkelblau umfassende Strahlung, wie sie von der Kombination Blauviolettglas + Violettglas durchgelassen wird. Durch besondere Versuche von der früher beschriebenen Art war festzustellen, daß die Widerstandsänderung, welche dem reinen violetten Licht zukommt, etwa 55 Proz. von der gesamten, durch den Strahlenkomplex bewirkten Widerstandsänderung betrug; somit ist zu setzen

$$A = 0{,}55\,.\,0{,}012 = 0{,}0066\,.$$

Aus diesen Daten berechnet sich

$$Q_{\text{viol.}} \leqq \frac{0{,}5}{0{,}0066} \cdot \frac{0{,}010}{10} = 0{,}076\,.$$

Zweifellos würde diese Grenze von Q noch erheblich herabzudrücken sein durch Verwendung reiner violetter Strahlung größerer Intensität, sowie durch Benutzung von Wechselstrom in Verbindung mit einem hochempfindlichen Instrument zu dessen Messung, etwa dem neuerdings von Duddell[1]) beschriebenen „Thermogalvanometer“. Einstweilen aber kann

1) W. Duddel, Phil. Mag. 6. p. 91. 1904.

Digitized by Google

nur behauptet werden, daß Q die angegebenen Werte nicht überschreitet; mit diesen ist daher weiter zu rechnen.

Natürlich ist es erforderlich, Gewißheit darüber zu gewinnen, ob bei der intermittierenden Belichtung die Bestrahlungszeiten jeweils ausreichend waren, die Membran den definitiven Hellwiderstand annehmen zu lassen. In ähnlicher Weise wie vorher wurde der mittlere Widerstand der Membran bestimmt, wie er während einer Kontaktzeit herrschte, deren Beginn durch geeignete Verschiebung des Bürstenhebels an den Beginn der Belichtungszeit verlegt worden war. Diese Messung wurde in der Weise angestellt, daß der Galvanometerausschlag, welcher durch Entfernen des vor der rotierenden Pappscheibe befindlichen Schirmes, also durch Einleiten der intermittierenden Belichtung entstand, verglichen wurde mit dem Betrage $A.de/da$ des Galvanometerausschlages, der bei den gleichen Kontaktverhältnissen dem Übergang des Membranwiderstandes aus dem definitiven Dunkelwert in den definitiven Hellwert entsprechen würde. Ein Unterschied ließ sich nicht feststellen, indes darf, gemäß der geringen Genauigkeit dieser Versuche, nur behauptet werden, daß die Differenz kleiner als etwa 2—3 Proz. ist. Berücksichtigt man nun, daß demnach der zu Ende der Kontaktzeit herrschende Membranwiderstand sicher um weit weniger vom definitiven Hellwiderstand abweicht als 2 Proz. der bei der Belichtung geschehenden Widerstandsänderung, und ferner, daß die Belichtungszeit das Doppelte der Kontaktdauer beträgt, so ergibt sich, daß ohne Bedenken der Widerstand, den die Membran besitzt in dem Augenblick, in welchem die Verdunkelung eingeleitet wird, gleich dem definitiven Hellwiderstand gesetzt werden darf.

Der zeitliche Verlauf des Membranwiderstandes nach Verdunkelung würde nun erst bekannt sein, wenn die vollständige Lösung der Differentialgleichung (3) mit den Grenzbedingungen:

$$\lambda = \left(\frac{2r}{2 + qrx}\right)^2 \quad \text{für} \quad t = 0$$

und

$$\lambda = 0 \qquad \text{für} \quad t = \infty$$

gegeben wäre. Die Erledigung dieser Aufgabe bietet aber erhebliche mathematische Schwierigkeiten; daher sei ein Weg vorgezogen, der zu einem dem vorliegenden Zweck genügenden

Digitized by Google

Grenzwert führt. Es werde der Fall behandelt, daß bei konstanter Lichtstärke in der ganzen Membran die Konzentration der Lichtionen und demnach das von diesen herrührende Leitvermögen λ nur von der Zeit, nicht mehr vom Orte abhänge, daß also der Einfluß der Diffusion in Wegfall komme. Dann verschwindet aus Gleichung (3) das Diffusionsglied; die zu lösende Gleichung lautet also

$$\frac{d\lambda}{dt} = -\frac{\alpha}{A}\lambda^2. \tag{12}$$

mit den Grenzbedingungen

$$\lambda = \lambda_a \text{ für } t = 0 \quad \text{und} \quad \lambda = 0 \text{ für } t = \infty.$$

Deren Integration liefert

$$\lambda = \frac{\lambda_a}{1 + \lambda_a \frac{\alpha}{A} t}. \tag{13}$$

Nun ist nach (11)

$$Q = \frac{w_d - w_m}{w_d - w_h} = \frac{\frac{1}{l} - \frac{1}{\tau}\int_0 \frac{dt}{l+\lambda}}{\frac{1}{l} - \frac{1}{l+\lambda_a}}$$

folglich, nach Substitution von λ aus (13) und Ausführen der Integration

$$Q = \frac{l(l+\lambda_a)}{l^2 \lambda_a \frac{\alpha}{A} \tau} \cdot \ln\left(1 + \frac{l\lambda_a}{l+\lambda_a}\tau\right). \tag{14}$$

Führen wir in (14) für λ_a denjenigen Wert von allen in der violett bestrahlten Membran vorkommenden λ-Werten ein, welcher Q den kleinsten Betrag Q' annehmen läßt, so wissen wir, daß das wirklich für die ganze Membran gültige Q größer ist als das so berechnete Q', daß somit gemäß (11) sicher die Ungleichung gilt

$$Q' < \frac{\varepsilon}{A}\frac{da}{de}.$$

Dieses Minimum von Q wird, wovon man sich durch Differenzieren nach λ_a leicht überzeugt, erreicht für ein größtes λ_a, also für $\lambda_a = \lambda_0$; mithin ist

$$\frac{l(l+\lambda_0)}{l^2 \lambda_0 \frac{\alpha}{A} \tau} \cdot \ln\left(1 + \frac{l\lambda_0}{l+\lambda_0}\frac{\alpha}{A}\tau\right) < \frac{\varepsilon}{A}\frac{da}{de}.$$

Digitized by Google

Setzt man in diese Beziehung die für violette Strahlung gefundenen Werte ein, nämlich

$$\lambda_0 = 150 \,.\, 10^{-6}, \quad \tau = 0{,}0167, \quad \frac{\varepsilon}{A}\frac{da}{d\varepsilon} = 0{,}076,$$

sowie $l = 5{,}3 \,.\, 10^{-6}$, so entsteht

$$\ln\left(1 + 0{,}855 \,.\, 10^{-7}\,\frac{a}{A}\right) < 0{,}646 \,.\, 10^{-8}\,\frac{a}{A},$$

d. h.

$$\frac{a}{A} > 6{,}18 \,.\, 10^{8}. \tag{15}$$

Durch Division der Beziehungen (15) und (10) ergibt sich endlich

$$A > \frac{6{,}18 \,.\, 10^{8}}{2{,}50 \,.\, 10^{5}},$$

also

$$A > 2470. \tag{16}$$

26. Da nach Früherem die Auffassung gerechtfertigt erscheint, daß die bei Belichtung gebildeten Ionen sich durch das *feste* Jodsilber hindurch bewegen, werden wir nach allem, was über solche Verhältnisse bekannt ist, erwarten, für die Wanderungsgeschwindigkeit dieser Ionen in der Jodsilbermembran recht geringe Werte zu finden, jedenfalls kleinere, als sie in wässeriger Lösung auftreten würden. Vergleicht man aber das oben gefundene $A = l_A + l_K > 2470$ mit den analogen, in wässerigen Lösungen bestimmten Werten für solche Ionenpaare, an die vom Standpunkt unserer Voraussetzungen hier am ehesten zu denken wäre, z. B. AgJ mit $A = 122$, KJ mit $A = 131$ und ähnliche, so erkennt man, daß die ermittelten Beweglichkeiten im festen Jodsilber mehr als das 20-fache betragen von denjenigen, die für Ionen von wahrscheinlich derselben Art in wässeriger Lösung bekannt sind; selbst für das schnellste Ionenpaar $H^+ + OH^-$ würde im Wasser A erst gleich 492 sein, also immer noch weniger als $^1/_5$ des beobachteten Wertes. Wollen wir also unsere Voraussetzungen aufrecht erhalten — und deren Wesentliches beruht in der Vorstellung, daß die Lichtwirkung einen elektrolytischen Prozeß auslöst, der Ionen der gewöhnlichen Art erzeugt — so müssen wir zur Erklärung der Messungsergebnisse diesen Ionen Beweglichkeiten zuschreiben von durchaus unwahrscheinlich hohem Betrag. Berücksichtigen wir, daß das ermittelte A nur einen unteren Grenzwert darstellte, daß die zahlreichen Vernach-

Digitized by Google

lässigungen und Vereinfachungen, die ja alle in diesem Sinne wirken, die Grenze vermutlich recht tief herabgezogen haben, daß insbesondere eine genauere Bestimmung der Geschwindigkeitseinstellung des Widerstandes beim Verdunkeln aller Wahrscheinlichkeit nach für A einen erheblich größeren Wert ergeben würde, bedenken wir ferner, daß alle eingeführten Voraussetzungen, mit Ausnahme der vorhin als wesentlichste bezeichneten, kaum großen Einfluß auf das Resultat haben können, daß es z. B. gleichgültig ist, ob wir an Stelle von einwertigen Ionen zweiwertige setzen, weil dann ja auch der Vergleich mit den in wässeriger Lösung bestimmten A-Werten für zweiwertige Ionen gezogen werden muß, so erscheint die Annahme gewöhnlicher elektrolytischer Ionen im Lichte kaum haltbar. Damit ist denn, wenn auch kein strikter Beweis, so doch eine starke Stütze für die oben berührte Anschauung gegeben, daß die Lichtionen, wenn auch nicht in ihrer Gesamtheit, so doch zum überwiegenden Teil von ganz anderer, leichter beweglicher Art, daß sie also wohl *freie Elektronen* seien.

Diese Vorstellung würde besagen, daß feuchtes Jodsilber bei violetter Bestrahlung metallisches Leitvermögen gewinnt. Das aber kommt heute nicht überraschend. Die von Lenard beschriebenen Erscheinungen des Austritts negativer Elektronen aus ultraviolett oder mit Kathodenstrahlen belichteten Oberflächen fester Körper deuten darauf hin, daß diese Elektronen aus den Atomen stammen, aus denen sie durch die Strahlenwirkung erst losgelöst werden. Und da die Wirkung in nicht unerhebliche Tiefen dringt[1]), also keineswegs auf die Oberfläche allein beschränkt ist, so muß auch im Innern des festen Körpers durch Bestrahlung die Konzentration der negativen Elektronen erhöht werden. Ein Stoff also, der das Lenardsche oder auch das Hallwachssche Phänomen zeigt, muß bei Durchstrahlung zu einem besseren Leiter der Elektrizität werden; und diese Leitfähigkeitszunahme muß metallischen Charakter haben. Versuche von Bädeker[2]) über den Einfluß ultravioletter Belichtung auf den Widerstand dünner

1) E. Ladenburg, Ann. d. Phys. **12.** p. 558. 1903.
2) K. Bädeker, Leipz. Ber. **55.** p. 198. 1903.

Digitized by Google

Antimon- und Platinspiegel waren allerdings ohne Erfolg; indes mag bei diesen Körpern gegenüber der ohnehin schon großen Elektronenkonzentration deren Zunahme im ultravioletten Licht verschwinden. Weit aussichtsreicher müssen diese Versuche bei Substanzen erscheinen, deren Leitfähigkeit im Dunkeln gering ist, also etwa bei den schwach leitenden festen Elektrolyten, deren ja viele lichtelektrisch empfindlich sind.

Die Vorstellung einer Entbindung freier Elektronen in feuchtem Jodsilber durch Einwirkung oszillierender elektrischer Kräfte würde also prinzipiell Neues nicht enthalten; lediglich die Periode der wirksamen Schwingung würde bei etwas anderen Werten liegen als wir sie bei den meisten lichtelektrischen Erscheinungen zu finden gewohnt sind. Aber die beschriebenen Versuche würden — immer natürlich die Zulässigkeit der in den letzten Abschnitten gemachten Annahmen und Vernachlässigungen vorausgesetzt — zeigen, daß in festen Körpern mit abnorm großen Geschwindigkeiten sich bewegende Elektrizitätsträger vorkommen können. Dürfen wir diese, wozu uns die ganze Sachlage offenbar ausreichende Berechtigung gibt, als freie Elektronen ansprechen, so kann für letztere außer der bisher allein bekannten Eigenschaft, dem ungewöhnlich großen Wert ε/μ, eine weitere, nämlich ungewöhnlich große Beweglichkeit in festen Körpern, als *experimentell* erwiesen angesehen werden.

Falls nun wirklich im violett bestrahlten Jodsilber freie Elektronen entbunden werden, was wird dann aus diesen im weiteren Verlauf des ganzen Vorganges? Offenbar werden die Elektronen, indem sie am Ort ihrer Erzeugung, der Oberfläche der Jodsilbermembran, die entgegengesetzte Elektrizität zurücklassen, von hier aus sich nach beiden Richtungen in die Flüssigkeit und in tiefere Schichten der Membran hinein bewegen und nach längerer oder kürzerer Zeit absorbiert werden. Damit ist nun ein elektrisches Doppelfeld entstanden; die algebraische Summe der beiden Potentialdifferenzen muß einen Teil der an der Membran beobachteten Potentialverschiebungen ausmachen. Aber dieses elektrische Feld ist nicht beständig; die allenthalben vorhandenen elektrolytischen Ionen werden, den elektrischen Kräften folgend, einen Ausgleich der Potential-

Digitized by Google

differenzen herbeiführen, sobald die Belichtung und damit die Bildung freier Elektronen unterbrochen worden ist.

Aus dieser Vorstellung ergeben sich nun zwei Folgerungen. Zunächst müssen durch die Bewegungen der elektrolytischen Ionen in dem erwähnten Doppelfeld Räume geschaffen werden, welche von Elektrizitätsträgern mehr oder weniger entblößt sind, deren spezifischer Widerstand also zugenommen hat. Während vor der Belichtung die Verteilung der Ionen in jeder der beiden Phasen eine gleichmäßige war, ist sie nach erfolgter Verdunkelung bei derselben mittleren Konzentration ungleichmäßig geworden; dann aber muß der gesamte Widerstand größer geworden sein, und eben das ist es ja, was bei allen Versuchen mit violetter Bestrahlung und in allen Lösungen so auffallend zutage trat.

Und weiter. Durch die Bewegung der elektrolytischen Ionen in dem erwähnten elektrischen Doppelfeld werden zwar die Potentialdifferenzen des letzteren allmählich ausgeglichen; aber das kann nicht momentan geschehen, vielmehr ist dazu um so längere Zeit erforderlich, je weniger Ionen zur Verfügung stehen, je verdünnter also der Elektrolyt ist. Damit würde denn die früher geschilderte Tatsache durchaus verständlich erscheinen, daß beim Verdunkeln die Potentialverschiebungen langsamer erfolgen als die Widerstandsänderungen, und zwar um so mehr, je verdünnter die KJ-Lösung ist. Allerdings würde der Potentialverlauf in der KNO_3-Lösung auch damit nicht erklärt sein.

27. Wenn nun auch nach allem Mitgeteilten die Bildung freier Elektronen im belichteten Jodsilber wahrscheinlich ist, so darf doch kaum angenommen werden, daß bei dem ganzen Prozeß gar keine Ionen der gewöhnlichen Art entständen. Denn es würde am besten zu verstehen sein, weshalb die photographische Empfindlichkeit des Jodsilbers so auffallende Parallelität aufweist mit der photoelektrischen[1]), wenn man annimmt, daß auch das Jodsilber selbst beim Belichten in

1) Die photographische Empfindlichkeit sowohl des Jodsilberdaguerreotyps wie der Jodsilberkollodplatte schneidet ganz ebenso wie es die photoelektrische Wirkung am reinen Jodsilber tut, scharf ab nahe bei $G = 431\ \mu\mu$.

Digitized by Google

seine Ionen Ag^+ und J^- zerfällt[1]); doch wird man sich die Konzentration dieser Ionen so klein vorzustellen haben, daß die Löslichkeitserhöhung des Jodsilbers unmerklich bleibt, wie denn auch der Einfluß auf das Leitvermögen entsprechend gering anzunehmen ist.

Die Trennung der Ionen Ag^+ und J^- könnte wohl unmittelbar durch den Einfluß des Lichtes geschehen; dieses würde auf die in gleicher Periode schwingenden, in den Molekularverband eingefügten elektrischen Ladungen einwirkend, bald letztere abspalten, bald die Jodsilbermolekel in ihre Ionen zerlegen. Aber noch eine andere Möglichkeit ist gegeben: man kann den bewegten negativen Elektronen, die ja nichts anderes darstellen als Kathodenstrahlen, alle chemischen Wirkungen und so auch die Dissoziation des Jodsilbers in Ag^+ und J^- zuschreiben. Damit ist gleichzeitig eine einfache Erklärung gegeben, weshalb die photographische Wirkung des Lichtes mit derjenigen der Kathodenstrahlen so vielfache Ähnlichkeit zeigt. Ob diese Anschauungen so weit ausgedehnt werden dürfen, daß auch in anderen Fällen photochemische Reaktionen als sekundäre Folgen von primär durch den Einfluß der Belichtung erzeugten Kathodenstrahlen aufzufassen sind, müssen weitere Versuche lehren. Die Abspaltung freier Elektronen durch Einwirkung von Lichtwellen würde man am ehesten da vermuten müssen, wo die in den Molekularverband eingefügten Ladungen möglichst ungedämpft zu schwingen vermögen, weil hier die zum Zerfall ausreichende Größe der Amplitude am leichtesten erreicht wird; und das muß dort geschehen, wo recht ausgesprochene selektive Absorption vorliegt, wie das ja in der Tat beim Jodsilber der Fall ist. Wenn nun eine derartig absorbierende Substanz durch Kathodenstrahlen modifiziert wird, dann wäre nach dem Gesagten zu erwarten, daß die gleiche Veränderung unter dem Einfluß derjenigen Lichtart auftritt, welche maximale Absorption erfährt.

Endlich wäre es möglich, daß der gegen rote, grüne und blaue Strahlung empfindliche Stoff, der durch violette Vor-

1) Über die Ansicht, daß chemische Umsetzungen nur an Ionen vor sich gehen, vgl. W. Ostwald, Lehrb. d. allg. Chemie II[1], p. 788. 1893 Vgl. auch die Anschauungen von Sv. Arrhenius l. c. über den vorliegenden Fall.

Digitized by Google

belichtung entstand, ebenfalls der Einwirkung der Kathodenstrahlen auf das Jodsilber entspringt; dann müßte die Behandlung feuchten Jodsilbers mit Kathodenstrahlen denselben Effekt liefern wie eine violette Vorbelichtung. Auch diesbezüglich sind weitere Versuche erforderlich.

Wenn nun zum mindesten die Vermutung nicht abzuweisen ist, daß bei violetter Bestrahlung von Jodsilber in diesem freie Elektronen auftreten, somit sein Leitvermögen wenigstens teilweise ein metallisches wird, dann können die Potentiale, die an den Jodsilbermembranen beobachtet wurden, nicht mehr mit Sicherheit als reine Diffusionspotentiale bezeichnet werden. Welcher der verschiedenen Vorgänge — Diffusion der Elektronen und der elektrolytischen Ionen sowie Ladungsaustausch zwischen Oxydations–Reduktionsmittellösung und metallischer Elektrode — vorzugsweise potentialbestimmend wirkt, ist einstweilen nicht anzugeben.

28. Was endlich die Natur der Ionen betrifft, wie sie durch Einwirkung langwelliger, etwa grüner Strahlung auf die durch violette Vorbelichtung beeinflußte Jodsilbermembran entstehen, so lassen sich darüber nur unsichere Vermutungen aufstellen. Durch vorhergehende violette Bestrahlung kann die Jodsilbermembran in einen Zustand gebracht werden, in dem das grüne Licht der Bogenlampe den Widerstand auf etwa 30 Proz. des Dunkelwertes herabsetzt, in dem also die Leitfähigkeit der vorderen, von Licht der vollen Intensität getroffenen Schicht sicher auf weit über das Dreifache ansteigt. Wenn nun auch eine dementsprechende Löslichkeitserhöhung des violett vorbelichteten Jodsilbers im grünen Licht unzweifelhaft nicht vorliegt, so läßt sich doch hieraus nicht schließen, daß es unmöglich sei, die Zunahme des Leitvermögens auf Ionen der gewöhnlichen Art zurückzuführen; denn die Löslichkeitserhöhung würde ja nur für den im violetten Licht gebildeten Stoff notwendig sein, und für diesen könnte sie vorhanden sein, ohne auf dem beschriebenen Wege erkennbar zu werden. Eine Ermittelung der Beweglichkeiten der im grünen Licht auftretenden Elektrizitätsträger in derselben Weise, wie sie für die durch violette Bestrahlung gebildeten Ionen durchgeführt werden konnte, ist hier nicht möglich, weil wegen des tiefen Eindringens des wirksamen Lichtes die Grundlage zu

Digitized by Google

jener Berechnung fehlt, daß nämlich die gesamte Dissoziation wesentlich beschränkt sei auf eine unendlich dünne, oberflächliche Schicht. Indes ist nicht zu verkennen, daß die Erscheinungen, wie sie bei grüner Bestrahlung violett vorbelichteter Membranen auftreten, große Ähnlichkeit zeigen mit denjenigen, die bei Einwirkung violetten Lichtes auf die Membran beobachtet werden. Es sei nur daran erinnert, daß in beiden Fällen die durch Bestrahlung verursachten Potentialverschiebungen bei Verdunkelung langsamer zurückgehen als die Widerstandsänderungen und daß dies beide Male in verdünnten Lösungen stärker hervortritt als in konzentrierten. Man darf daher in beiden Fällen ähnliche Vorgänge vermuten: Abspaltung freier Elektronen unter dem Einfluß des Lichtes.

Zusammenfassung.

Die wichtigsten experimentellen Ergebnisse der vorliegenden Arbeit fügen sich zu dem im folgenden nochmals kurz skizzierten Bilde zusammen, das, wenn es auch in einzelnen Zügen noch unsicher und hypothetisch ist, doch einen klaren Überblick über das vorliegende Beobachtungsmaterial liefert.

In feuchtem, von wässerigen Salzlösungen durchdrungenen Jodsilber spielen sich beim Belichten mehrere Prozesse ab, von denen je nach Umständen der eine oder der andere besonders hervortreten kann. Zunächst findet am normalen Jodid (oder vielleicht dessen höheren Jodierungsstufen) im ganzen sichtbaren Spektralbereich, und zwar bezüglich seiner Intensität parallel laufend mit dem Absorptionsvermögen des Jodsilbers, ein durch die Anwesenheit freien Jods begünstigter Dissoziationsvorgang statt, bei welchem außer den Ionen des Jodsilbers freie, also wahrscheinlich negative Elektronen entstehen. Diese bewegen sich im festen Jodsilber, demselben metallisches Leitvermögen erteilend, mit weit größerer Geschwindigkeit als elektrolytische Ionen; im dunkeln Jodsilber werden sie schnell absorbiert, vermögen aber bis zu ihrem Verschwinden Strecken von mehr als ein hundertel Millimeter zurückzulegen.

Ein zweiter, neben dem genannten Dissoziationsvorgang verlaufender, durch dieselben Umstände, insbesondere auch dieselbe Lichtwirkung geförderter Prozeß liefert einen neuen

Digitized by Google

Stoff, der, im festen Jodsilber gelöst und in ihm mit großer Diffusionsgeschwindigkeit sich verbreitend, aus dem normalen Jodid weder durch Abgabe, noch durch Aufnahme freien Jods hervorgeht. Dieser Stoff ist ebenfalls photoelektrisch erregbar, beim Belichten entstehen also auch in ihm neue Elektrizitätsträger; aber seine spektrale Empfindlichkeit ist wesentlich verschieden von der des normalen Jodsilbers, die maximale Wirkung liegt bei erheblich längeren Wellen. Schon im Dunkeln, noch mehr aber in den Lichtarten, die photoelektrisch auf ihn einwirken, ist der Stoff unbeständig, er erleidet eine Umwandlung, die wahrscheinlich zu den Ausgangsprodukten zurückführt. Als Resultat der beiden einander entgegenarbeitenden Vorgänge, nämlich der Bildung und der Umwandlung des erwähnten Stoffs, ergibt sich für dessen Konzentration ein von Intensität und Farbe des einwirkenden Lichtes abhängiger Gleichgewichtswert, der im Violett am höchsten, im Rot am niedrigsten liegt.

Auf die an den beiden photoelektrisch empfindlichen Substanzen geschehenden Dissoziationsvorgänge, die mit Bewegung elektrischer Ladungen verknüpft und somit elektromotorisch wirksam sind, ist sicher ein Teil der Belichtungspotentiale zurückzuführen, die Becquerel an Platinelektroden, welche mit einem Überzug von Jodsilber versehen sind, beobachtete; aber ein anderer und vielleicht überwiegender Teil muß zugeschrieben werden der wohl als Neben- oder Folgereaktion eines der beschriebenen Prozesse aufzufassenden Entbindung von freiem Jod, welch letzteres das Potential der Platinelektrode gegen den Elektrolyten erhöht.

Zum Schluß sei es mir gestattet, meinem hochverehrten Chef, Hrn. Prof. Dr. O. Wiener, meinen herzlichsten Dank auszudrücken für so manchen wertvollen Rat bei Durchführung der vorliegenden Untersuchung.

Leipzig, Phys. Institut der Universität, im Oktober 1904.

(Eingegangen 12. Januar 1905.)

Digitized by Google

2. *Versuche zur Ermittelung des Luftwiderstandes, dessen Abhängigkeit von der Geschwindigkeit und der Gestalt der Körper; von Albert Frank.*

So naheliegend der Wunsch ist, die Gesetze des Widerstandes sicher zu erkennen, welchen die uns umgebende Luft bewegten Körpern entgegensetzt, oder welchen die bewegte Luft auf ruhende Körper ausübt, so unsicher sind die Ergebnisse der zu diesem Zwecke angestellten Forschungen, so daß die hier bestehende Lücke bei den gesteigerten Anforderungen an rasche Durchmessung großer Entfernungen sehr fühlbar geworden ist.

Ich habe mich deshalb bemüht, den Luftwiderstand verschiedener Körperformen zu ermitteln, um auf diese Weise sichere Grundlagen über den Einfluß der Gestaltung der Körper auf den Luftwiderstand zu gewinnen, und hierbei ein Verfahren zur Anwendung gebracht, welches einen hohen Grad von Genauigkeit gewährleistet, weil es Fehlerquellen anderer Versuchsmethoden vermeidet, die bei der großen Empfindlichkeit des Luftwiderstandes gegen äußere Einflüsse die Ursache der bisher noch auf diesem Gebiete bestandenen Unsicherheit gewesen sind.

Als ein zu diesem Zwecke vortreffliches Mittel hat sich mir die Pendelbewegung der Versuchskörper bei großer Pendellänge und großem Schwingungsbogen im geschlossenen Raume erwiesen. Ein früher als Aula dienender Raum der Technischen Hochschule zu Hannover, welcher jetzt dem physikalischen Institute überwiesen ist, wurde mir von dem Professor der Physik Hrn. Dr. Dieterici zur Anstellung der beabsichtigten Untersuchungen bereitwilligst zur Verfügung gestellt.

Hier konnte ich eine Pendellänge von 12,7 m bei einem Schwingungsbogen von mehr als 13 m Länge verwenden, wobei die Aufhängung in einer Weise bewirkt wurde, daß der schwingende Körper sich nur in einer senkrechten Ebene be-

Digitized by Google

wegen konnte, während jede Drehung um die Pendelachse ausgeschlossen war.

Das in irgend eine Anfangslage gebrachte und sodann sich selbst überlassene Pendel kann wegen des Luftwiderstandes natürlich nicht bis zu seiner Ausgangslage zurückgelangen, vielmehr durchläuft sein Schwerpunkt immer kleinere Schwingungsbögen, deren Endpunkte die Fallhöhen und bei bekanntem Gewichte die für jede Doppelschwingung aufgewendete Schwerkraftsarbeit des Pendels ermitteln lassen. Diese Arbeit dient lediglich dazu, den Luftwiderstand des Versuchskörpers und seiner Aufhängungsdrähte, sowie die Reibung in den Lagern zu überwinden.

Bei gleichem Ablaufpunkte, gleicher Lufttemperatur und gleichem Barometerstande erreicht dasselbe Pendel bei ruhiger Luft selbst nach mehreren Hundert Schwingungen genau die gleiche Wechsellage wieder, so daß der von seinem Schwerpunkte durchlaufene Weg nach Tausenden von Metern auf Millimeter genau durch Beobachtung unmittelbar festgestellt werden kann.

Infolge davon haben diese Pendelversuche zu Ergebnissen geführt, die nach verschiedenen Richtungen von Bedeutung sind.

Sie bestätigen die Annahme, daß der Luftwiderstand vom Quadrate der Geschwindigkeit abhängt für sehr verschiedene, ja für außerordentlich kleine Geschwindigkeiten. Denn diese Abhängigkeit ließ sich mit Sicherheit überall feststellen, obgleich sich die während einer Doppelschwingung verrichtete Luftwiderstandsarbeit von der ersten bis zur letzten Schwingung bis auf $^1/_{23400}$ ihres Anfangswertes verminderte.

Sie ergaben für die Aufeinanderfolge der einzelnen Wechsellagen ein sehr einfaches Gesetz, dessen Geltung sich auf alle solche Fälle erstreckt, in denen die Dämpfung der Schwingungsamplituden vom Quadrate der Geschwindigkeit abhängt. Sie gestatten endlich einen sicheren Schluß auf die Größe des Luftwiderstandes ebener Flächen und auf die Abhängigkeit des Luftwiderstandes von der Gestalt der Körper.

Beschreibung der Versuchsvorrichtung und der Versuche.

In einer Höhe von 13,055 m über dem Fußboden wurde eine gegen Durchbiegung gut versteifte Bohle befestigt und

Digitized by Google

mit zwei untereinander verbundenen Fahrradnaben der Adler-Fahrradwerke versehen, deren äußere Ränder um 500 mm voneinander entfernt waren, und zum Einhängen von zwei kleinen Stahlbügeln dienten, von denen je zwei 0,7 mm starke Stahldrähte nach dem Versuchskörper hinabführten. Die Querverbindung bewirkte, daß keine Nabe gegen die andere voreilen konnte, sich vielmehr beide wie ein Körper bewegen mußten. Der weite Abstand der oberen Aufhängungspunkte gestattete dem Pendel lediglich eine Schwingung in senkrechter Ebene, während Drehungen um den Pendelarm verhindert wurden.

Um die Wechsellagen des Pendels nach jeder Doppelschwingung genau bestimmen zu können, wurden Bretter nach einem Kreisbogen von 12,7 m, dem Schwingungsbogen des Pendels entsprechend ausgeschnitten, mit Millimeterteilung versehen, durch feste Gestelle gehalten und parallel der Pendelbahn in solcher Entfernung von dieser aufgestellt, daß die Luftbewegung dadurch nicht beeinflußt werden konnte.

Ein auf der Teilung verschiebbarer Zeiger ließ sich nun auf eine in der Mitte des Versuchskörpers angebrachte Marke einstellen, während seine Lage durch eine Bleilinie neben der Teilung vermerkt wurde.

Vor Beginn des Versuches wurde der Versuchskörper durch einen nach seinem Schwerpunkt gerichteten Faden in eine solche Lage gebracht, daß dieser um einen Winkel von 30° aus der Lotlinie entfernt war, eine Lage, welche dem Nullpunkte der Millimeterteilung entsprach. Dabei mußte der Faden tangential zur Bahn des Schwerpunktes gerichtet sein und genau in dessen Schwingungsebene liegen, weil anderenfalls Ablenkungen aus der Schwingungsebene hätten eintreten können, durch welche die Versuchsergebnisse nachteilig beeinflußt wären.

Deshalb wurde der Ablaufpunkt mit Hilfe eines Theodoliths und unter Anwendung von Bleiloten genau ermittelt und durch Einfeilen in eine feste Eisenschiene für alle Versuche festgestellt.

Durch Abbrennen des Fadens wurde das vorher völlig in Ruhe befindliche Pendel sich selbst überlassen, nach jedesmaliger Rückkehr dessen Endlage am Teilungsbogen zunächst

Digitized by Google

UNIVERSITY OF

nur vorgemerkt, bei wiederholten Versuchen aber mit Hilfe des vorerwähnten Schiebers aufgezeichnet, bis eine ausreichende Genauigkeit erzielt war. Sodann wurden die den Wechsellagen des Pendels entsprechenden Bogenlängen in Millimetern aufgeschrieben.

Um zunächst zu ermitteln, ob die Annahme berechtigt sei, daß der Luftwiderstand bei verschiedenen Geschwindigkeiten sich mit deren Quadrate ändere, wurde eine einfache Messingkugel benutzt, deren Schwerpunkt von der vorerwähnten Anfangslage ausgehend, seine Schwingungsweiten immer mehr verminderte, bis er nach 500 Doppelschwingungen eine um 6436,6 mm von dem Nullpunkte der Teilung entfernte Wechsellage erreichte, sich somit der senkrechten Pendelstellung von 30° bis auf 0,96° genähert hatte.

Nachdem diese Versuche zu dem sicheren Beweise geführt hatten, daß sich der Luftwiderstand in der Tat mit dem Quadrate der Geschwindigkeit ändert, dienten weitere Versuche dazu, die Abhängigkeit des Luftwiderstandes von der Gestaltung der schwingenden Körper zu ermitteln. Hierbei genügte es, die Bewegung des Pendels zu verfolgen, bis dessen Schwerpunkt eine vom Ausgangspunkte um etwa 10° entfernte Wechsellage erreicht, auf der Bogenteilung also einen Abschnitt von rund 2200 mm durchmessen hatte.

In beiden Fällen kommen für die Berechnung der Versuchsergebnisse folgende Erwägungen in Betracht.

Berechnung der Versuchsergebnisse.

Aus den beobachteten Abschnitten der Bogenteilung lassen sich die Ausschlagwinkel α der Wechsellagen des Pendels unmittelbar bestimmen. Entsprechen daher die Winkel α_0 und α_e irgend zwei Endstellungen des Pendels für eine beliebige Anzahl vollendeter Doppelschwingungen, so beträgt die Fallhöhe des Versuchskörpers bei einem Abstande R des Schwerpunktes von der wagerechten Drehachse $R(\cos\alpha_e - \cos\alpha_0)$. Ebenso beträgt die Fallhöhe des Schwerpunktes der Aufhängedrähte, wenn dessen Abstand von der Drehachse r ist, $r(\cos\alpha_e - \cos\alpha_0)$. Bei einem Gewichte des Versuchskörpers q_1 und einem Gewichte der Drähte q_2 wird somit bei dieser Bewegung eine Schwerkraftsarbeit $(q_1 R + q_2 r)(\cos\alpha_e - \cos\alpha_0)$ verrichtet. Diese

Digitized by Google

Schwerkraftsarbeit hat sowohl den Luftwiderstand des Pendels als auch die Reibungsarbeit in den Lagern zu überwinden.

Zur Bestimmung der letzteren habe ich vor Aufhängung des Pendels an beiden Enden eines über die zur Aufnahme der Drähte dienenden, auf Rollen gelagerten Fahrradnaben, gelegten Faden je ein Gewicht $(q_1 + q_2)/2$ angebracht und sodann das Gewicht ermittelt, welches auf der einen oder anderen Seite zuzusetzen war, um eine gleichförmige Bewegung zu unterhalten. Hierbei ergab sich, daß 0,0505 kg an einem Nabenhalbmesser von 0,01525 m genügten, um ein Gesamtgewicht von 6,670 kg gleichförmig zu bewegen.

Für den einem Halbmesser von 12,7 m entsprechenden Schwingungsweg S_m berechnet sich hieraus für jedes Kilogramm des aufgehängten Gewichtes eine Reibungsarbeit

$$0{,}00000909\, S_{mkg}.$$

Der Luftwiderstand setzt sich aus dem des Versuchskörpers und dem der Drähte zusammen. Er hängt von der Gestalt des Pendels ab und steht im geraden Verhältnisse zur Masse γ/g der verdrängten Luft, worin γ deren Dichtigkeit und g die Beschleunigung der Schwere bedeutet. Dabei wollen wir von der durch meine Versuche noch zu beweisenden Annahme ausgehen, daß der Luftwiderstand sich mit dem Quadrate der Geschwindigkeit ändert.[1])

---

1) *Literatur:* Fr. W. Bessels Untersuchungen über die Pendelbewegungen (vgl. Bessels Abhandlungen 3. Engelmann, Leipzig 1876) haben den Zweck, die Bedingungen zur Erzielung genauer Sekundenpendel zu ermitteln. Sie suchen deshalb die Ursachen zu ergründen, welche Änderungen der Schwingungsdauer herbeiführen können. In diesem Sinne sind auch die durch die Aufhängung des Pendels bedingten Reibungswiderstände behandelt. Bessels Untersuchungen sind aber nicht geeignet, die Abhängigkeit des Luftwiderstandes von der Geschwindigkeit klarzustellen. Er selbst sagt: die Annahme des Widerstandes im Verhältnisse des Quadrates der Geschwindigkeit ist eine Hypothese, welche durch die Beobachtung der Pendelschwingungen keineswegs gerechtfertigt wird. Da die Abhängigkeit des Widerstandes von der Geschwindigkeit nicht durch die Theorie bestimmt wird, so sollte man sie aus den Versuchen selbst ableiten, ehe man weitere Folgerungen daraus zieht. Die von Bessel in dieser Beziehung in Aussicht gestellten Versuche sind wohl nicht mehr zum Abschlusse gekommen, wenigstens sind sie nicht veröffentlicht.

von Loessl, Die Luftwiderstandsgesetze. Wien 1896. Die Ver-

Digitized by Google

Bei einer Geschwindigkeit v_m läßt sich alsdann der Luftwiderstand des Pendels durch das Produkt $L.(\gamma/g)v^2$ ausdrücken. Dieser verrichtet während eines unendlich kleinen Bogenweges $R\,d\,\alpha$ eine Widerstandsarbeit

$$L\frac{\gamma}{g}v^2\,R\,d\,\alpha.$$

Nehmen wir einmal an, daß das Pendel ähnlich dem einer Uhr außer durch die Schwerkraft noch durch eine andere äußere Kraft bewegt werde, welche in jedem Augenblicke eine der Widerstandsarbeit gleiche Arbeit verrichtet, so daß der Schwerpunkt nach einer Doppelschwingung den Ausschlagwinkel α_1 wieder erreichen muß, von dem er ausgegangen ist, daß sich also die Bewegung des Pendels gerade so wie im luftleeren Raume bei Vermeidung der Lagerreibung verhält. Dann würde sich die Geschwindigkeit v des Schwerpunktes für irgend einen Winkel α des Pendels durch die Gleichung

$$v = \sqrt{2\,g\,R(\cos\alpha - \cos\alpha_1)}$$

bestimmen lassen, so daß

$$v^2 = 2\,g\,R(\cos\alpha - \cos\alpha_1)$$

wird.

Unter dieser Voraussetzung läßt sich die Luftwiderstandsarbeit des Versuchskörpers während des unendlich kleinen Bogens $R\,d\,\alpha$ durch den Wert

$$L\frac{\gamma}{g}\,2\,g\,R^2(\cos\alpha - \cos\alpha_1)\,d\,\alpha$$

---

suche sind mit rotierenden Apparaten ausgeführt, bei denen die Drehung um eine senkrechte Achse erfolgt.

O. Mannesmann, Luftwiderstandsmessungen mit einem neuen Rotationsapparat. Wied. Ann. **67.** p. 105—131. 1899. Die von v. Loessl und von Mannesmann mit rotierenden Apparaten gefundenen Ergebnisse weichen erheblich voneinander ab. Die Abweichungen sind vermutlich auf Fehlerquellen zurückzuführen, welche in dem angewandten Verfahren ihre Begründung finden.

Lochner macht in der Elektrotechn. Zeitschr. Jahrg. 1904. p. 1079 Mitteilungen über Versuche der Studiengesellschaft für elektrische Schnellbahnen zur Bestimmung des Luftwiderstandes, bei denen der auf die ebene Stirnwand des in Bewegung befindlichen Wagens kommende Luftdruck durch Beobachtung der Druckhöhe einer Wassersäule unmittelbar gemessen ist. Bei Geschwindigkeiten zwischen 14 und 55,5 m in der Sekunde ist der Luftdruck mit dem Quadrate der Geschwindigkeit gewachsen.

Digitized by Google

und während einer halben Schwingung zwischen den Grenzen $\alpha = 0$ und α_1 durch den Wert

$$L \frac{\gamma}{g} 2 g R^3 (\sin \alpha_1 - \cos \alpha_1 \alpha_1)$$

ausdrücken.

Eine Doppelschwingung erfordert daher zur Überwindung des Luftwiderstandes eine Arbeit

$$L \frac{\gamma}{g} 8 g R^3 (\sin \alpha_1 - \cos \alpha_1 \alpha_1),$$

wenn unter α_1 der Winkel verstanden wird, bei dessen viermaliger Durchmessung der Versuchskörper die gleiche Widerstandsarbeit zu überwinden hätte als bei einer wirklich vollführten Doppelschwingung.

Jeder der vier Aufhängungsdrähte hat im Abstande ϱ von der Drehungsachse eine Geschwindigkeit $\varrho / R\, v$ und bietet bei einer Dicke δ mit jedem Flächenelemente von der Länge $d\varrho$ einen Widerstand

$$\frac{\gamma}{g} K_1 \delta d\varrho \left(\frac{\varrho}{R} v\right)^2,$$

worin K_1 einen dieser Fläche entsprechenden konstanten Faktor bedeutet.

Der Widerstand eines Drahtes von der Länge R ist somit

$$\frac{\gamma}{g} K_1 \delta \frac{v^2}{R^2} \int_0^R \varrho^2 d\varrho = \frac{\gamma}{g} K_1 \delta v^2 \frac{R}{3}.$$

Diese Kraft möge im Abstande R' von der Drehungsachse des Pendels angreifen, so daß dem unendlich kleinen Winkel $d\alpha$ ein Bogenweg $R' d\alpha$ entspricht. Dann ist die von einem Drahte zu überwindende Widerstandsarbeit

$$\frac{\gamma}{g} K_1 \delta v^2 \frac{R}{3} \cdot R' d\alpha$$

unter den obigen Voraussetzungen auch

$$\frac{\gamma}{g} K_1 \delta \frac{R^3}{3} \cdot R' \cdot 2 g (\cos \alpha - \cos \alpha_1) d\alpha,$$

mithin für eine Doppelschwingung und vier Drähte, wenn

$$\tfrac{4}{3} K_1 \delta R' = D$$

gesetzt wird

$$D \frac{\gamma}{g} 8 g R^3 (\sin \alpha_1 - \cos \alpha_1 \alpha_1).$$

Digitized by Google

Die Luftwiderstandsarbeit des Versuchskörpers und seiner vier Aufhängedrähte beträgt daher bei einer Doppelschwingung

$$(L + D)\frac{\gamma}{g} 8\, g\, R^2 (\sin \alpha_1 - \cos \alpha_1\, \alpha_1).$$

Hiernach läßt sich die in jedem Augenblicke durch den Luftwiderstand anders beeinflußte Pendelbewegung durch eine Reihe symmetrischer Doppelschwingungen verschiedener Amplituden ersetzen, von denen jede die gleiche Widerstandsarbeit wie die ihr entsprechende wirkliche Doppelschwingung liefert.

Erreicht daher das von einer Anfangslage α_0 ausgehende Pendel nach x_1-Doppelschwingungen einen Ausschlagwinkel α_e, so ergibt sich aus Vorstehendem die Beziehung

$$(1)\quad \left\{ \begin{array}{l} (L + D)\frac{\gamma}{g} 8\, g\, R^2 \sum (\sin \alpha_1 - \cos \alpha_1\, \alpha_1) \\ = \left(q_1 + \frac{q_2}{2}\right) R (\cos \alpha_e - \cos \alpha_0) - 0{,}000009\,09\, (q_1 + q_2)\, S_m, \end{array} \right.$$

indem $r = \frac{R}{2}$ gesetzt ist.

Während der Schwerpunkt des Pendels sich aus seiner Anfangslage $\alpha_0 = 30^0$ nach x_1-Doppelschwingungen um 10^0 entfernt, mithin bei einem Halbmesser $R_1 = 12{,}700$ m um rund 0,935 m sinkt, wird die Reibungsarbeit so sehr von der Luftwiderstandsarbeit überwogen, daß auf jede 0,300 m Fallhöhe zur Überwindung der letzteren nur etwa 0,001 m zur Überwindung der ersteren kommt.

Die durch eine Doppelschwingung bedingte Fallhöhe ist im allgemeinen so klein, daß sie sich zu der vom Schwerpunkte durchmessenen Bogenlänge Δz wie der Sinus des für diese Doppelschwingung maßgebenden Winkels verhält, den wir mit α_1 bezeichnet haben. Wir können deshalb dafür $\Delta z \sin \alpha_1$ setzen und diese Länge in eine der Luftwiderstandsarbeit entsprechende Länge $\Delta s \sin \alpha_1$ und die der Reibungsarbeit entsprechende Länge $\Delta \sigma \sin \alpha_1$ zerlegen, so daß

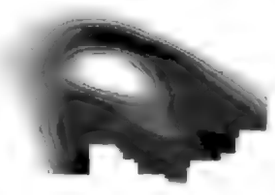
$$\Delta z \sin \alpha_1 = \Delta s \sin \alpha_1 + \Delta \sigma \sin \alpha_1,$$

$$\Delta z = \Delta s + \Delta \sigma$$

und

$$\sum \Delta s = \sum \Delta z - \sum \Delta \sigma$$

wird.



Digitized by Google

Die bei einer Doppelschwingung verrichtete Reibungsarbeit läßt sich nach dem Vorstehenden ausdrücken durch

$$0{,}000009\,09\,(q_1 + q_2)\,S = (q_1 + q_2)\,\Delta\sigma \sin\alpha_1 .$$

Hätten wir es mit einem steifen Pendelarme zu tun, so wäre

$$S = 4\,R_1\,\alpha_1$$

und

$$\Delta\sigma = 0{,}000009\,09 \cdot \frac{4\,R_1\,\alpha_1}{\sin\alpha_1} .$$

Weil aber $\alpha_1/\sin\alpha_1$ zwischen den Grenzen $\alpha_1 = 30$ und $\alpha_1 = 0$ nur wenig von der Einheit verschieden ist, und sich dieser mit abnehmendem α_1 immer mehr nähert, so würden wir für alle Doppelschwingungen annähernd den gleichen Wert $\Delta\sigma = 0{,}00046$ m setzen können. Nun findet aber bei der Pendelbewegung eine kleine Durchbiegung der Drähte statt, welche den Versuchskörper in den Wechsellagen um etwa 0,07 m über die an der Aufhängestelle zur Drahtrichtung gezogene Tangente voreilen läßt, so daß der von der Bewegung in den Lagern abhängige Weg

$$S_m = 4\,(R_1\,\alpha_1 - 0{,}07)$$

und für eine beliebige Doppelschwingung

$$\Delta\sigma_m = 0{,}00046 - \frac{0{,}000\,002\,5}{\sin\alpha_1}$$

wird, oder wenn wir diese Strecken ebenso wie die den Wechsellagen entsprechenden Bogenabschnitte in Millimetern ausdrücken

$$\Delta\sigma_{mm} = 0{,}46 - \frac{0{,}0025}{\sin\alpha_1} . \tag{2}$$

Dieser negative Wert hat während der ersten Periode, bei welcher $\alpha_1 > 20^0$ ist, nur geringe Bedeutung, während er für kleine Winkel α sehr an Bedeutung gewinnt.

Hat man für irgend eine Anzahl Doppelschwingungen $\sum\Delta\sigma$ berechnet, so ergibt sich die entsprechende $\sum\Delta s = s$ nach dem Vorstehenden aus der Differenz zwischen der beobachteten

$$\sum\Delta z \quad \text{und} \quad \sum\Delta\sigma$$

oder es ist

$$s = \sum\Delta z - \sum\Delta\sigma .$$

Trägt man aber die Anzahl der Doppelschwingungen x als Abszissen und die Abschnitte der Bogenteilung s als Ordinaten

Digitized by Google

eines rechtwinkligen Koordinatensystems auf, so ergibt sich eine Kurve, welche mit großer Genauigkeit durch die Gleichung

$$(a + x)(b - s) = C \tag{3}$$

ausgedrückt werden kann.

Diese Kurve geht durch den Anfangspunkt des Koordinatensystems, so daß für $x = 0$, $s = 0$ mithin $a\,b = C$ wird.

Dabei nähern sich die Werte s bei zunehmendem x immermehr der Bogenlänge $R_1\,\alpha_0$, so daß für $x = \infty$ $s = b$ werden muß. Bei meinen Versuchen war aber $R_1 = 12\,700$ mm, $\alpha_0 = \pi/6$, mithin $b = 6650$ mm.

Hiernach bedarf es nur noch eines zuverlässig beobachteten Wertes s_1 für eine bestimmte Schwingungszahl x_1, um aus den Gleichungen

$$(a + x_1)(6650 - s_1) = C$$

und

$$a\,.\,6650 = C$$

die beiden Konstanten a und C zu berechnen.

Sind diese bekannt, so läßt sich jeder beliebige Abschnitt s für irgend eine Schwingungszahl x leicht durch die Gleichung berechnen

$$s = 6650 - \frac{C}{a + x}. \tag{4}$$

Die so berechneten Werte stimmen vortrefflich mit den beobachteten Abschnitten unter Berücksichtigung der der Reibung entsprechenden Größen $\Sigma\,\Delta\,\sigma$ überein.

Aus vorstehender Gleichung ergibt sich auch die für eine $(x + 1)^{te}$ Doppelschwingung zur Überwindung des Luftwiderstandes erforderliche Bogenlänge

$$\Delta s = \frac{6650 - s}{a + x + 1}. \tag{5}$$

Setzt man $6650 - s = R_1\,\alpha$, so lassen sich diese Beziehungen auch schreiben:

$$R_1\,\alpha = \frac{C}{a + x} \quad \text{und} \quad \Delta s = \frac{R_1\,\alpha}{a + x + 1}, \tag{4a, 5a}$$

wobei $R_1\,\alpha$ den auf der Bogenteilung gemessenen Abstand einer Wechsellage bis zu der durch die Drehungsachse gelegten senkrechten Ebene bedeutet.

Digitized by Google

Diese Gleichungen drücken das Gesetz der Dämpfung der Pendelschwingungen aus und gelten für alle solche Fälle, in denen der Widerstand sich mit dem Quadrate der Geschwindigkeit ändert.

Bei den mit einer Kugel angestellten Versuchen, welche den Zweck hatten, die Abhängigkeit des Luftwiderstandes von der Geschwindigkeit festzustellen, erreichte diese nach 16 Doppelschwingungen eine von ihrem Ausgangspunkte, dem Nullpunkte der Bogenteilung, um 2205 mm entfernte Wechsellage, von denen auf Überwindung der Reibungsarbeit

$$\sum\left(0{,}46 - \frac{0{,}0025}{\sin \alpha_1}\right) = 7 \text{ mm}$$

entfielen. Somit ist für $x = 16$, $s = 2198$

$$(a + 16)(6650 - 2198) = C,$$

$$a \,.\, 6650 = C,$$

oder

$$a = 32{,}4076 \quad \text{und} \quad C = 215511.$$

Nachstehende *Zusammenstellung 1* enthält die aus Gleichung (4)

$$s = 6650 - \frac{C}{a + x}$$

und aus Gleichung (2)

$$\sum \Delta\sigma = 0{,}46\, x - \sum \frac{0{,}0025}{\sin \alpha_1}$$

für $x = 0$ bis $x = 500$ berechneten Strecken, sowie deren Summen $z = s + \Sigma\Delta\sigma$, welche mit der durch Beobachtung gefundenen Kurve (Fig. 1) vortrefflich übereinstimmen.

Dies führt zu folgenden Erwägungen. Die Luftwiderstandsarbeit eines reibungslosen Pendels ist nach Gleichung (1)

$$(L + D)\frac{\gamma}{g} 8\, g\, R^3 \sum(\sin \alpha_1 - \cos \alpha_1\, \alpha_1) = \left(q_1 + \frac{q_2}{2}\right) R(\cos \alpha_e - \cos \alpha_0),$$

oder

$$\frac{(L + D)\frac{\gamma}{g} 8\, g\, R^3}{q_1 + \frac{q_2}{2}} = \frac{R(\cos \alpha_e - \cos \alpha_0)}{\sum(\sin \alpha_1 - \cos \alpha_1\, \alpha_1)}.$$

Bei dem vorliegenden Versuch war aber

$R = 12738$ mm, $q_1 = 4{,}796$ kg, $q_2 = 0{,}160$ kg, $\alpha_0 = 30°$.

Für $x = 16$ und $s = 2198$ mm ergibt sich $\alpha_e = 20° 5' 1{,}572''$.

Digitized by Google

Zusammenstellung 1.
Pendelbewegung einer Kugel.

Schwingungszahl x	$s = 6650 - \frac{C}{a+x}$ Millimeter	$\sum \Delta\sigma = 0{,}46\,.\,x - \sum \frac{0{,}0025}{\sin \alpha_1}$ Millimeter	$z = s + \sum \Delta\sigma$ Millimeter
1	199,05	0,46	199,51
16	2198	7,3	2205,3
30	3196,8	13,6	3210,4
50	4034,8	22,5	4057,3
70	4555,6	31,4	4587,0
100	5020,1	44,8	5064,9
140	5400	62,3	5462,3
180	5635,4	79,4	5714,8
220	5796,2	96,3	5892,5
260	5913,0	112,8	6025,8
300	6001,7	128,9	6130,6
340	6072,6	144,6	6217,2
380	6127,4	159,7	6287,1
420	6173,6	174,0	6347,6
460	6212,3	187,8	6400,1
500	6245,2	199,9	6445,1

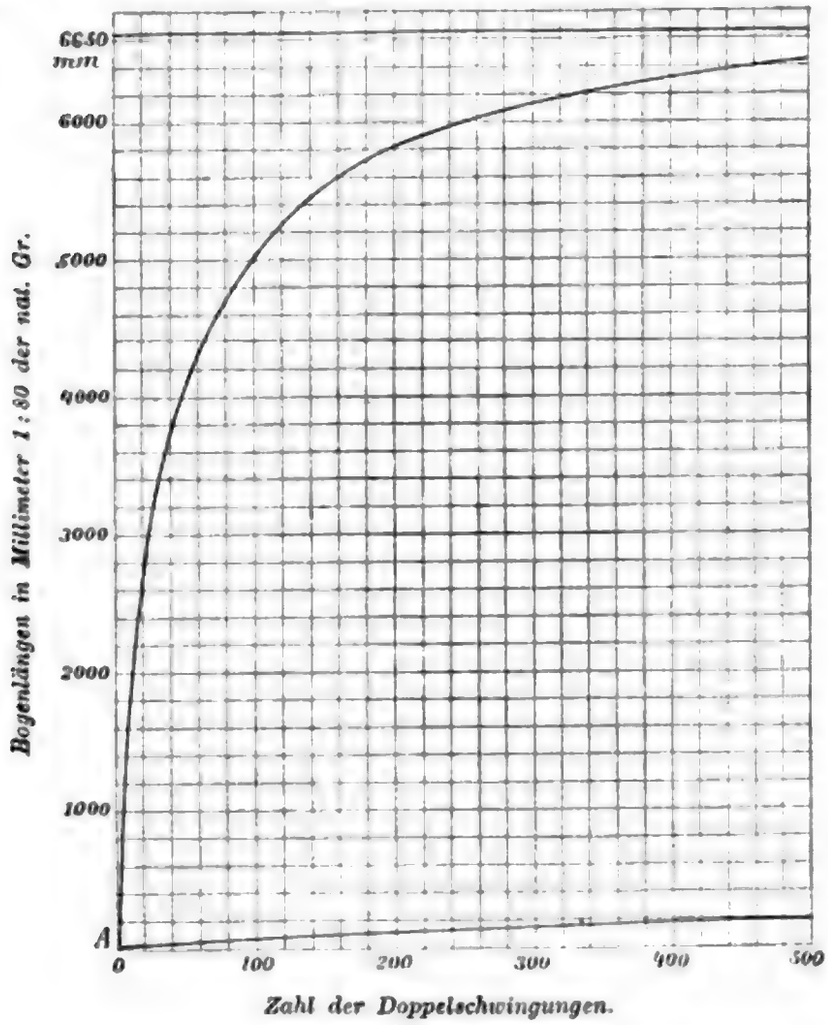


Fig. 1.

Digitized by Google

Für eine beliebige Doppelschwingung können wir die Beziehung einführen

$$\alpha_1 = \frac{6650 - s - \frac{\Delta s}{2}}{12700},$$

woraus für die ersten 16 Doppelschwingungen

$$\sum(\sin \alpha_1 - \cos \alpha_1 \alpha_1) = 0{,}4156$$

und

$$\frac{(L + D)\frac{\gamma}{g} s g R^2}{q_1 + \frac{q_2}{2}} = 2242{,}207 = E$$

folgt. Dieser Wert bleibt für alle Schwingungen derselbe, so daß für eine beliebige Doppelschwingung

$$E(\sin \alpha_1 - \cos \alpha_1 \alpha_1) = R(\cos \alpha_e - \cos \alpha_0),$$

$$E(\sin \alpha_1 - \cos \alpha_1 \alpha_1) = \Delta s' \sin \alpha_1$$

und

$$\frac{\Delta s'}{E} = 1 - \operatorname{cotg} \alpha_1 \alpha_1$$

gilt. Nun ist

$$1 - \operatorname{cotg} \alpha_1 \alpha_1 = \frac{\alpha_1^2}{3} + \frac{\alpha_1^4}{45},$$

da die folgenden Glieder so klein sind, daß sie nicht in Betracht kommen. Somit ist

$$\alpha_1^2 = -7{,}5 + \sqrt{56{,}25 + 45\frac{\Delta s'}{E}}. \tag{6}$$

Darin entsprechen die Werte $\Delta s'$ einem Halbmesser $R = 12738$ mm, während die Abschnitte

$$\Delta s = \frac{6650 - s}{a + x + 1}$$

einem Bogen vom Halbmesser $R_1 = 12700$ mm angehören, so daß

$$\Delta s' = \frac{12738}{12700} \cdot \frac{6650 - s}{a + x + 1}$$

ist.

Durch Einführung solcher Werte $\Delta s'$ in obige Gleichung lassen sich die zugehörigen Winkel α_1 sowie die entsprechen-

Digitized by Google

den Bogenabschnitte $6650 - R_1 \alpha_1$ berechnen und mit den Bogenabschnitten $s + (\Delta s/2)$, die wir aus den Gleichungen

$$s = 6650 - \frac{C}{a+x} \quad \text{und} \quad \Delta s = \frac{6650 - s}{a + x + 1}$$

für verschiedene Werte von x erhalten, vergleichen.

Die auf beide Weise gefundenen Bogenabschnitte sind in der *Zusammenstellung 2* einander gegenübergestellt.

Zusammenstellung 2.

	1	2	3
Schwingungszahlen x	$s + \frac{\Delta s}{2}$ $s = 6650 - \frac{C}{a+x}$ $\Delta s = \frac{6650 - s}{a + x + 1}$ Millimeter	$6650 - R_1 \alpha_1$ $\alpha_1^2 = -7{,}5 + \sqrt{56{,}25 + 45 \frac{\Delta s'}{E}}$ Millimeter	$\Delta s = \frac{6650 - s}{a + x + 1}$ Millimeter
16—17	2243	2251	90,11
30—31	3224	3225	54,46
70—71	4555,7	4553,2	20,35
100—101	5028	5026	12,20
200—201	5724,7	5722,8	3,97
300—301	6002,6	6001,2	1,94
400—401	6152,2	6151,6	1,15
500—501	6245,6	6244,9	0,759

Die sehr geringe Abweichung dieser in Kolumne 1 und 2 enthaltenen Werte untereinander und ihre vortreffliche Übereinstimmung mit den beobachteten Bogenabschnitten sind nach zwei Richtungen hin von Bedeutung.

Sie lassen mit Sicherheit erkennen, daß der Luftwiderstand in der Tat auch bei den kleinsten Geschwindigkeiten sich mit deren Quadrate ändert; denn nur in diesem Falle gilt die Gleichung

$$\Delta s' = E(1 - \operatorname{cotg} \alpha_1 \alpha_1).$$

Sie liefern ferner den Beweis, daß die Gleichung

$$(a + x)(b - s) = C$$

bez. die Gleichungen

$$R_1 \alpha = \frac{C}{a+x} \quad \text{und} \quad \Delta s = \frac{R_1 \alpha}{a + x + 1}$$

Digitized by Google

wirklich das Gesetz der Dämpfung der Schwingungsweiten ausdrücken und für alle solche Fälle gelten, in denen der Widerstand sich mit dem Quadrate der Geschwindigkeit ändert.

Die Abhängigkeit des Luftwiderstandes von der Gestalt der Körper.

Aus der Tatsache, daß der Luftwiderstand sich mit dem Quadrate der Geschwindigkeit ändert, folgt die Richtigkeit des oben aufgestellten Satzes, wonach die während einer Doppelschwingung zu überwindende Luftwiderstandsarbeit durch das Produkt

$$(L + D)\frac{\gamma}{g} 8\, g\, R^2 (\sin \alpha_1 - \cos \alpha_1\, \alpha_1)$$

ausgedrückt werden kann.

Die Luftwiderstandsarbeit ist aber gleich der Schwerkraftsarbeit

$$\left(q_1 + \frac{q_2}{2}\right) R (\cos \alpha_e - \cos \alpha_0)$$

vermindert um die Reibungsarbeit

$$(q_1 + q_2)\, 0{,}000\,009\,09\, S_m,$$

so daß für eine beliebige Anzahl Doppelschwingungen

$$(L + D)\frac{\gamma}{g} 8\, g\, R^2 \sum (\sin \alpha_1 - \cos \alpha_1\, \alpha_1)$$
$$= \left(q_1 + \frac{q_2}{2}\right) R (\cos \alpha_e - \cos \alpha_0) - 0{,}000\,009\,09\, (q_1 + q_2)\, S_m$$

ist.

Von dieser Beziehung wollen wir deshalb ausgehen, um die Abhängigkeit des Luftwiderstandes von der Gestalt der Körper zu ermitteln.

Der von den Aufhängedrähten herrührende Wert D blieb bei sämtlichen Versuchen unverändert, während der Wert L von der Größe und von der Form der verschiedenen Versuchskörper abhing und deshalb durch das Produkt KF ersetzt werden soll.

Dabei verstehen wir unter K einen von der Gestalt des Körpers abhängenden, aber für ähnliche Flächengebilde konstanten Faktor, während F die Projektion des Versuchskörpers auf eine rechtwinklig zu seiner Bewegungsrichtung stehende Ebene bedeutet. Der Widerstand ähnlicher Flächengebilde

Digitized by Google

ändert sich nämlich im geraden Verhältnisse mit der Größe F. In dieser Beziehung verweise ich auf die Versuche v. Lössls, mitgeteilt in seinem Buche: Die Luftwiderstandsgesetze, Wien 1896, wonach die Proportionalität des Luftwiderstandes mit der Größe der Grundfläche von ihm bei mehr als tausendfach veränderter Flächengröße durch Versuche festgestellt ist.

Die zu meinen Versuchen benutzten Körper hatten teils kreisförmige, teils quadratische bez. rechteckige Grundfläche. Sie waren aus Holz hergestellt und mit Bleikernen versehen, um die Schwerkraftsarbeit im Vergleich zur Luftwiderstandsarbeit groß zu machen, und so eingerichtet, daß auf leichte Weise auf beiden Enden verschiedene, wenn auch für jeden Versuch symmetrisch gestaltete, dem Hauptkörper genau angepaßte Gebilde diesem vorgesetzt und sicher damit verbunden werden konnten.

So wurde ein zylindrischer Versuchskörper von 0,0104 qm Querschnitt nacheinander mit ebenen kreisförmigen Flächen, Halbkugelflächen, Ellipsoiden oder Kegelflächen versehen. Ein anderer Versuchskörper hatte prismatische Gestalt mit quadratischem Querschnitt. Er diente zur Ermittelung des Luftwiderstandes seiner ebenen quadratischen Endflächen, von Keilflächen, welche unter verschiedenen Winkeln gegeneinander geneigt waren, von gleichseitigen Pyramiden, Halbzylinderflächen und solchen Zylinderflächen, die in einer Schneide zusammenliefen, aber ebenso wie die Halbzylinder tangential zu den Seitenflächen des Prismas ausliefen.

Alle zur Verbindung mit den Versuchskörpern dienenden Teile wurden ebenso wie jene selbst auf Zentigramm genau gewogen, auch wurde bei jedem Versuche der Barometerstand und die Temperatur, letztere auf zehntel Grade Celsius genau aufgezeichnet.

Bei diesen Versuchen wurden, wie oben bereits erwähnt, die Wechsellagen des Pendels von $\alpha_0 = 30^0$ bis etwa $\alpha_e = 20^0$ beobachtet, weil während dieser Periode die Schwerkraftsarbeit im Vergleich zur Reibungsarbeit sehr groß ist und deshalb eine sehr genaue Ermittelung der Luftwiderstandsarbeit gestattet.

In allen Fällen galten die Beziehungen

$$(a + x)(6650 - s) = C \quad \text{und} \quad s = z - \sum \Delta \sigma ,$$

Digitized by Google

worin z die nach x Doppelschwingungen beobachteten Abschnitte der Bogenteilung und $\Sigma \Delta \sigma$ die der Reibungsarbeit entsprechenden Abschnitte bedeuten und für jede Doppelschwingung

$$\Delta \sigma = 0{,}000\,009\,09 \frac{S}{\sin \alpha_1}$$

ist.

Da die Kurve $x\,s$ vom Anfangspunkte des Koordinatensystems ausgeht, so genügt ein einziger zuverlässiger Wert von s für eine x^{te} Doppelschwingung, um in Verbindung mit der Beziehung $a \,.\, 6650 = C$ die Konstanten a und C für jeden Versuch zu berechnen. Weil aber das Pendel sich in seiner Anfangslage nicht genau unter den gleichen Verhältnissen befindet, als wenn es bei freier Schwingung das Ende seiner Bahn erreicht, so habe ich in der Regel einen der ersten und einen der letzten Bogenabschnitte, welche besonders zuverlässig ermittelt waren, der Berechnung der Konstanten zugrunde gelegt.

Als zuverlässig bezeichne ich solche Punkte, bei denen sich die Visierlinie des Pendels bei wiederholten Versuchen scharf in die Richtung des Zeigers wieder eingestellt hatte.

So wurden durch Einführung der entsprechenden Größen $x_1\,s_1$, $x_n\,s_n$ die Gleichungen gewonnen

$$(a + x_1)(6650 - s_1) = C \quad \text{und} \quad (a + x_n)(6650 - s_n) = C$$

und daraus die Konstanten a und C berechnet.

Die Zahl der Doppelschwingungen wurde hierbei so gewählt, daß die letzten Wechsellagen des Pendels für die verschiedenen Versuche möglichst wenig voneinander abwichen, weil es wünschenswert war, für die von der Schwerkraft verrichtete Arbeit tunlichst die gleichen Fallhöhen zu bekommen. Die auf diese Weise berechneten Kurven stimmen mit den beobachteten Bogenlängen sehr genau überein.

Die Kurven Figg. 2 u. 3 enthalten die beobachteten Bogenlängen als Ordinaten im Maßstabe 1 : 30 der natürlichen Größe, während die Zahl der Doppelschwingungen vom Anfangspunkte A des Koordinatensystems auf der Abszissenachse in Drittel-Zentim. abgetragen ist. Diese Kurven lassen auch ohne weiteres die Bogenlängen erkennen, um welche das Pendel

Digitized by Google

auf seinem Hingange von der durch den Ausgangspunkt gelegten wagerechten Ebene entfernt geblieben ist. Es sind das die den Abszissen 0,5, 1,5, 2,5 etc. entsprechenden Ordinaten.

Die aufgetragenen Kurven lassen für jede Schwingung die Anfangslage und Endlage des Pendels und damit seine Bogenentfernung vom Ausgangsniveau erkennen. Aus diesen ergeben sich aber die Anfangs- und Endausschlagwinkel und somit auch deren arithmetisches Mittel α_1, so daß für jeden Versuch sich

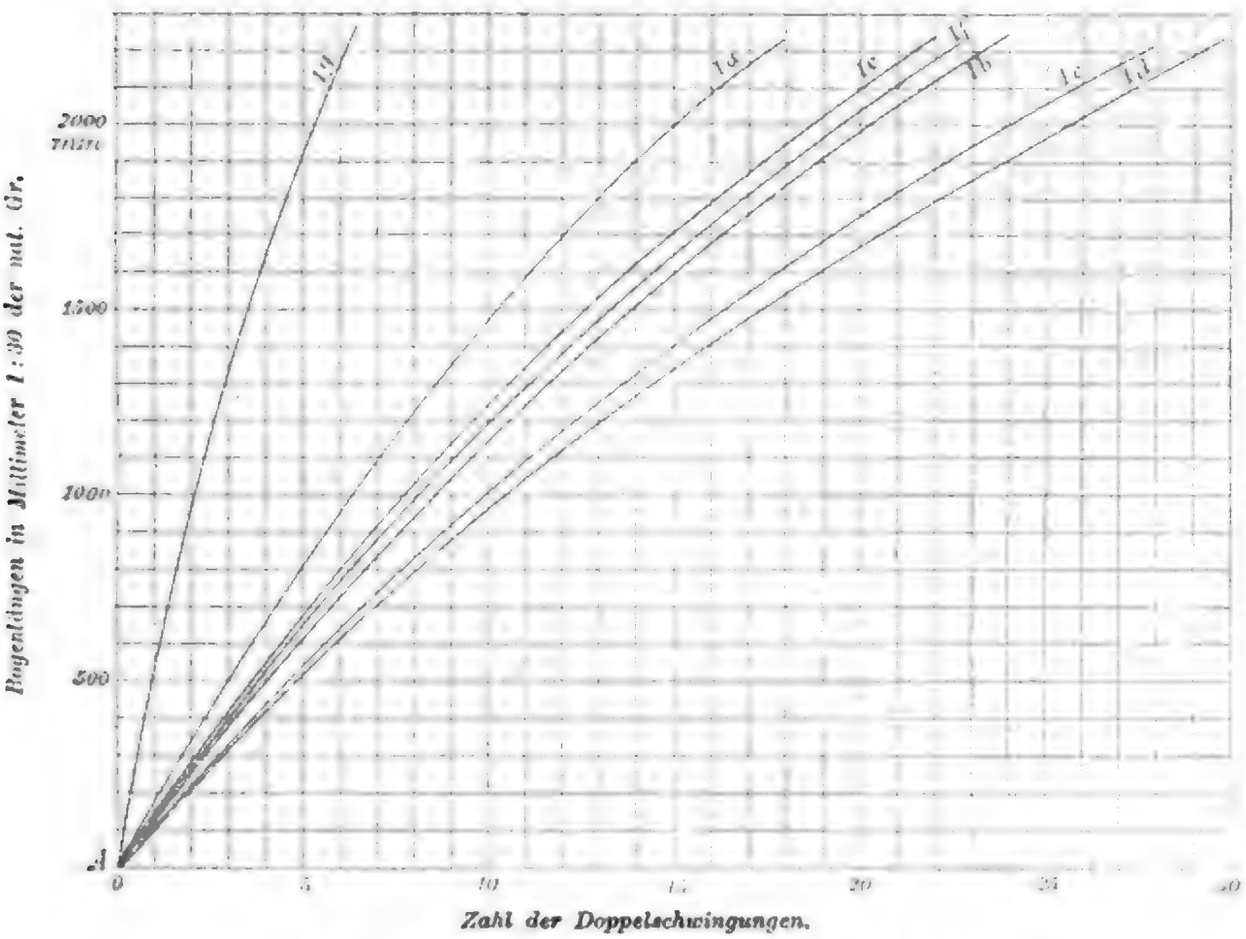


Fig. 2. Vgl. Zusammenstellung I *a* bis *g*.

der zur Berechnung des Luftwiderstandes wichtige Wert $\Sigma(\sin\alpha_1 - \cos\alpha_1\,\alpha_1)$ genau ermitteln läßt.

Schließlich bleibt noch für jeden Versuch der Wert γ/g zu bestimmen. Dieser ist aber bei einem auf den Meeresspiegel bezogenen Barometerstand B mm Quecksilber und t^0 C. Lufttemperatur

$$\frac{\gamma}{g} = \frac{p}{g\,.\,29{,}272\,.\,760}\,\frac{B}{273+t},$$

Digitized by Google

und weil der Druck einer Atmosphäre auf 1 qm

$$p = 10334\,\text{kg} \quad \text{und} \quad g = 9{,}81$$

ist,

$$\frac{\gamma}{g} = 0{,}0473515\,\frac{B}{273 + t}.$$

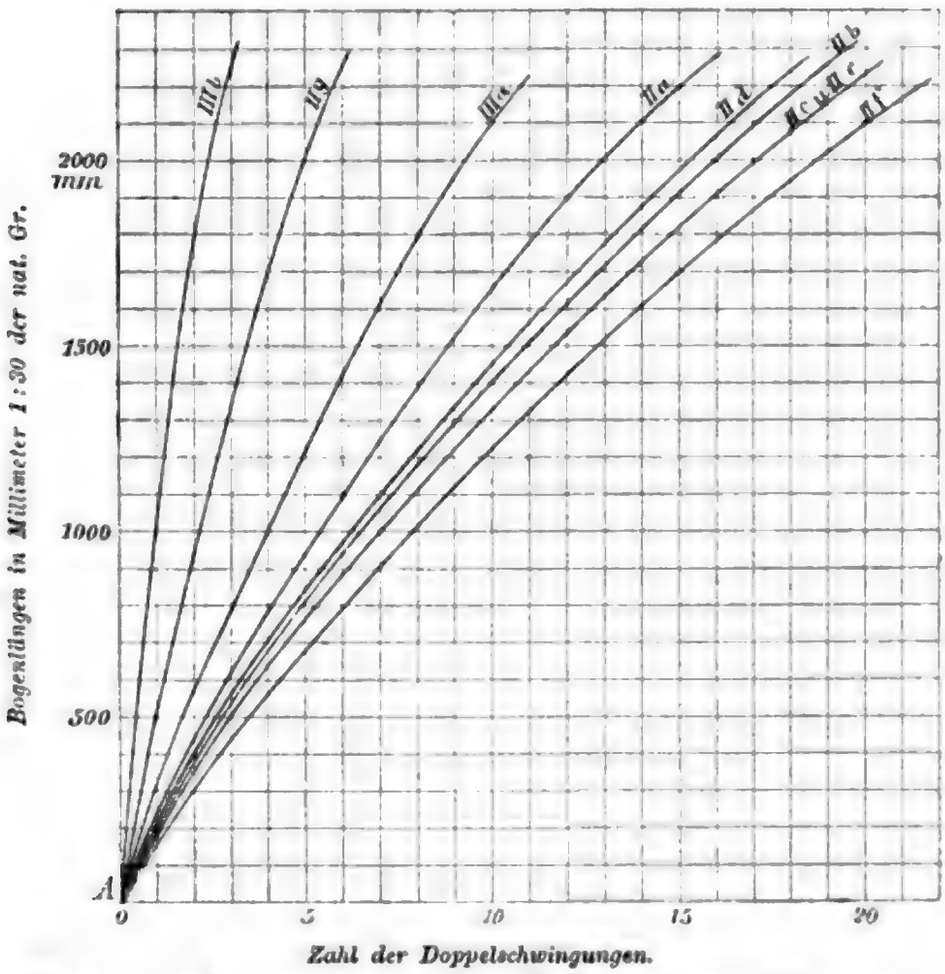


Fig. 3. Vgl. Zusammenstellung II *a* bis *g* und III *a* und *b*.

Hiernach sind wir in den Stand gesetzt, alle Werte der rechten Seite der aus Gleichung (1) unmittelbar folgenden Beziehung

$$KF + D = \frac{\left(q_1 + \frac{q_2}{2}\right) R \cos(\alpha_e - \cos\alpha_0) - 0{,}000009\,09\,(q_1 + q_2)\,S}{8\,g\,R^2 \sum (\sin\alpha_1 - \cos\alpha_1\,\alpha_1)\,\frac{\gamma}{g}}$$

aus den Versuchsergebnissen zu berechnen.

Die Fläche F betrug bei den Versuchskörpern mit kreisförmigem Querschnitte im allgemeinen $F = 0{,}0104$ qm, bei den Versuchskörpern mit quadratischem Querschnitte im allgemeinen $F = 0{,}01$ qm, während der von den Aufhängungsdrähten her-

Digitized by Google

rührende Wert D in allen Fällen derselbe blieb. Um diesen Wert D nun bestimmen zu können, wurde eine besondere Versuchsreihe mit einem anderen größeren Zylinder angestellt, der auch mit ebenen rechtwinklig zur Achse stehenden Endflächen versehen war, aber eine Grundfläche $F = 0{,}0407$ qm besaß.

Diese Versuche lieferten nun eine zweite Gleichung zur Berechnung der beiden Werte D und K.

So ergeben die Versuche mit dem kleinen Zylinder bei ebenen Endflächen die Werte

$$K \,.\, 0{,}0104 + D = 0{,}0100033,$$

während die Versuche mit dem großen Zylinder zu der Gleichung führten

$$K \,.\, 0{,}0407 + D = 0{,}026747.$$

Aus beiden Gleichungen berechnet sich

$$K = 0{,}553 \quad \text{und} \quad D = 0{,}00425.$$

Ferner wurden zwei prismatische Versuchskörper mit ebenen quadratischen Endflächen benutzt, von denen der eine eine Grundfläche $F = 0{,}01$ qm, der andere eine solche $F = 0{,}03$ qm besagt. Diese Versuche führten zu den Gleichungen

$$K \,.\, 0{,}01 + D = 0{,}0100751$$

und

$$K \,.\, 0{,}03 + D = 0{,}021725,$$

aus denen sich berechnet

$$K = 0{,}582 \quad \text{und} \quad D = 0{,}00425.$$

Bei gleicher Grundfläche bietet also das Quadrat einen etwas größeren Luftwiderstand als die Kreisfläche.

Nachdem der Wert D auf diese Weise ermittelt war, konnte er in gleicher Höhe bei allen übrigen Versuchen von der bei verschiedenen Körperformen auch verschieden ausfallenden Summe $KF + D$ in Abzug gebracht und so die den verschiedenen Körperformen entsprechenden Werte von K berechnet werden, da ja die Grundfläche F in allen Fällen bekannt war.

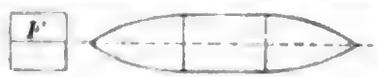
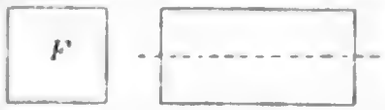
Zusammenstellung der Versuchsergebnisse, wobei der Luftwiderstand $\frac{\gamma}{g} K . F v^2$ beträgt.

I. Versuchskörper mit kreisförmigem Querschnitte.

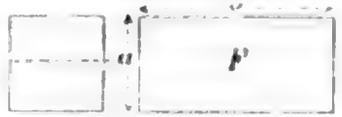
	Zylinder		R	B	$t°$	q_1	q_2	F	K
			m	mm Quecks.		kg	kg	qm	
a	Mit rechtwinklig zur Achse stehenden ebenen Endflächen		12,68	763	23,6	7,5235	0,160	0,0104	0,553
b	Mit tangential anschließenden Halbkugeln		12,68	764	22,4	7,4743	0,160	0,0104	0,305
c	Mit tangential anschließenden Ellipsoiden, deren große Halbachsen gleich dem zyl. Durchm. sind . .		12,68	760,2	23,7	7,9995	0,160	0,0104	0,237
d	Mit tangential anschließenden Ellipsoiden, deren große Halbachsen gleich d. 1,5 fach. zyl. Durchm sind		12,68	763,8	22,8	8,3145	0,160	0,0104	0,225
e	Mit vorgesetzten Kegeln, deren Erzeugende 45° mit der Achse einschließen		12,68	760,35	23,55	7,4666	0,160	0,0104	0,368
f	Mit vorgesetzten Kegeln, deren Erzeugende 30° mit der Achse einschließen		12,68	757,2	23,2	7,6099	0,160	0,0104	0,352
g	Mit rechtwinklig zur Achse stehenden ebenen Endflächen		12,68	763,2	17,3	7,2198	0,160	0,0107	0,553

Digitized by Google

II. Versuchskörper mit quadratischem Querschnitte.

	Prisma		R	B	t^0	q_1	q_2	F	K
			m	mm Quecks.		kg	kg	qm	
a	Mit rechtwinklig zur Achse stehenden Endflächen		12,7	761	20,2	6,678	0,160	0,01	0,582
b	Mit Keilflächen, welche mit der Achse einen Winkel von 45° einschließen		12,7	756	20,7	6,71158	0,160	0,01	0,433
c	Mit Keilflächen, welche mit der Achse einen Winkel von 30° einschließen		12,7	758	20,1	6,7194	0,160	0,01	0,377
d	Mit tangential anschließenden Halbzylindern		12,7	759	20,3	6,7376	0,160	0,01	0,462
e	Mit aus gleichseitigen Dreiecken gebildeten Pyramiden		12,7	760	20,5	6,70716	0,160	0,01	0,360
f	Mit tangential anschließenden zylindrischen Flächen, welche die Achse unter 40° schneiden		12,7	759	20,7	6,72979	0,160	0,01	0,306
g	Mit rechtwinklig zur Achse stehenden Endflächen		12,7	762	18,3	5,4215	0,160	0,03	0,582

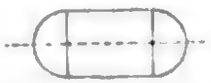
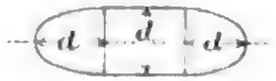
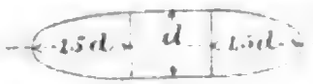
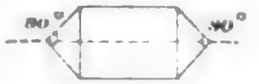
III. Versuchskörper mit rechteckigem Querschnitte und rechtwinklig zur Achse stehenden Endflächen, wobei $F = a\,b$ und $K\,F = K_1\,a^2 + K_2(a\,b - a^2)$ ist.

	Prisma		R	B	t^0	q_1	q_2	F	a	b	K_1	K_2
			m	mm Quecks.		kg	kg	qm				
a	—		12,7	760	20,8	6,6785	0,160	0,015	0,1	0,15	0,582	0,83
b	—		12,7	762	18,3	5,4215	0,160	0,059	0,173	0,342	0,582	0,83

Digitized by Google

Zusammenstellung der Versuchsergebnisse, wobei der Luftwiderstand $\frac{\gamma}{g} K . F v^2$ beträgt.

I. Versuchskörper mit kreisförmigem Querschnitte.

	Zylinder		R	B	$t°$	q_1	q_2	F	K
			m	mm Quecks.		kg	kg	qm	
a	Mit rechtwinklig zur Achse stehenden ebenen Endflächen		12,68	763	23,6	7,5235	0,160	0,0104	0,553
b	Mit tangential anschließenden Halbkugeln		12,68	764	22,4	7,4743	0,160	0,0104	0,305
c	Mit tangential anschließenden Ellipsoiden, deren große Halbachsen gleich dem zyl. Durchm. sind . .		12,68	760,2	23,7	7,9995	0,160	0,0104	0,237
d	Mit tangential anschließenden Ellipsoiden, deren große Halbachsen gleich d. 1,5 fach. zyl. Durchm sind		12,68	763,8	22,8	8,3145	0,160	0,0104	0,225
e	Mit vorgesetzten Kegeln, deren Erzeugende 45° mit der Achse einschließen		12,68	760,35	23,55	7,4666	0,160	0,0104	0,368
f	Mit vorgesetzten Kegeln, deren Erzeugende 30° mit der Achse einschließen		12,68	757,2	23,2	7,6099	0,160	0,0104	0,352
g	Mit rechtwinklig zur Achse stehenden ebenen Endflächen		12,68	763,2	17,3	7,2198	0,160	0,0107	0,553

Digitized by Google

	Prisma		R	B	t^0	q_1	q_2	F	K
			m	mm Quecks.		kg	kg	qm	
a	Mit rechtwinklig zur Achse stehenden Endflächen		12,7	761	20,2	6,678	0,160	0,01	0,582
b	Mit Keilflächen, welche mit der Achse einen Winkel von 45° einschließen		12,7	756	20,7	6,71158	0,160	0,01	0,433
c	Mit Keilflächen, welche mit der Achse einen Winkel von 30° einschließen		12,7	758	20,1	6,7194	0,160	0,01	0,377
d	Mit tangential anschließenden Halbzylindern		12,7	759	20,3	6,7376	0,160	0,01	0,462
e	Mit aus gleichseitigen Dreiecken gebildeten Pyramiden		12,7	760	20,5	6,70716	0,160	0,01	0,360
f	Mit tangential anschließenden zylindrischen Flächen, welche die Achse unter 40° schneiden		12,7	759	20,7	6,72979	0,160	0,01	0,306
g	Mit rechtwinklig zur Achse stehenden Endflächen		12,7	762	18,3	5,4215	0,160	0,03	0,582

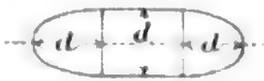
III. Versuchskörper mit rechteckigem Querschnitte und rechtwinklig zur Achse stehenden Endflächen, wobei $F = a\,b$ und $K\,F = K_1\,a^2 + K_2\,(a\,b - a^2)$ ist.

	Prisma		R	B	t^0	q_1	q_2	F	a	b	K_1	K_2
			m	mm Quecks.		kg	kg	qm				
a	—		12,7	760	20,8	6,6785	0,160	0,015	0,1	0,15	0,582	0,83
b	—		12,7	762	18,3	5,4215	0,160	0,059	0,173	0,342	0,582	0,83

Digitized by Google

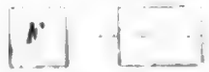
Zusammenstellung der Versuchsergebnisse, wobei der Luftwiderstand $\frac{\gamma}{g} K . F v^2$ beträgt.

I. Versuchskörper mit kreisförmigem Querschnitte.

	Zylinder		R	B	$t°$	q_1	q_2	F	K
			m	mm Quecks.		kg	kg	qm	
a	Mit rechtwinklig zur Achse stehenden ebenen Endflächen		12,68	763	23,6	7,5235	0,160	0,0104	0,553
b	Mit tangential anschließenden Halbkugeln		12,68	764	22,4	7,4743	0,160	0,0104	0,305
c	Mit tangential anschließenden Ellipsoiden, deren große Halbachsen gleich dem zyl. Durchm. sind . .		12,68	760,2	23,7	7,9995	0,160	0,0104	0,237
d	Mit tangential anschließenden Ellipsoiden, deren große Halbachsen gleich d. 1,5 fach. zyl. Durchm sind		12,68	763,8	22,8	8,3145	0,160	0,0104	0,225
e	Mit vorgesetzten Kegeln, deren Erzeugende 45° mit der Achse einschließen		12,68	760,35	23,55	7,4666	0,160	0,0104	0,368
f	Mit vorgesetzten Kegeln, deren Erzeugende 30° mit der Achse einschließen		12,68	757,2	23,2	7,6099	0,160	0,0104	0,352
g	Mit rechtwinklig zur Achse stehenden ebenen Endflächen		12,68	763,2	17,3	7,2198	0,160	0,0107	0,553

Digitized by Google

II. Versuchskörper mit quadratischem Querschnitte.

	Prisma		R	B	t^0	q_1	q_2	F	K
			m	mm Quecks.		kg	kg	qm	
a	Mit rechtwinklig zur Achse stehenden Endflächen		12,7	761	20,2	6,678	0,160	0,01	0,582
b	Mit Keilflächen, welche mit der Achse einen Winkel von 45° einschließen		12,7	756	20,7	6,71158	0,160	0,01	0,433
c	Mit Keilflächen, welche mit der Achse einen Winkel von 30° einschließen		12,7	758	20,1	6,7194	0,160	0,01	0,377
d	Mit tangential anschließenden Halbzylindern		12,7	759	20,3	6,7376	0,160	0,01	0,462
e	Mit aus gleichseitigen Dreiecken gebildeten Pyramiden		12,7	760	20,5	6,70716	0,160	0,01	0,360
f	Mit tangential anschließenden zylindrischen Flächen, welche die Achse unter 40° schneiden		12,7	759	20,7	6,72979	0,160	0,01	0,306
g	Mit rechtwinklig zur Achse stehenden Endflächen		12,7	762	18,3	5,4215	0,160	0,03	0,582

III. Versuchskörper mit rechteckigem Querschnitte und rechtwinklig zur Achse stehenden Endflächen, wobei $F = a\,b$ und $K\,F = K_1\,a^2 + K_2\,(a\,b - a^2)$ ist.

	Prisma		R	B	t^0	q_1	q_2	F	a	b	K_1	K_2
			m	mm Quecks.		kg	kg	qm				
a	—		12,7	760	20,8	6,6785	0,160	0,015	0,1	0,15	0,582	0,83
b	—		12,7	762	18,3	5,4215	0,160	0,059	0,173	0,342	0,582	0,83

Digitized by Google

Versuchsergebnisse.

Die für die rechnerische Behandlung der einzelnen Versuche erforderlichen Grundlagen, die Pendellängen R, der Barometerstand B, die Temperatur t, das Gewicht des Versuchskörpers q_1, der Drähte q_2, die Grundfläche F, die Widerstandsziffer K sind in den *Tabellen I, II und III* unter Ia bis Ig, IIa bis IIg, IIIa und IIIb nach näherer Bezeichnung des Versuchskörpers zusammengestellt, während die zugehörigen gleichartig bezeichneten Kurven der Bogenabschnitte für die Schwingungen aus den Kurventafeln Figg. 2 und 3 ersichtlich sind.

Diese Versuche lassen zunächst erkennen, daß der Luftwiderstand der ebenen Flächen kleiner ist als man nach früheren Versuchen annehmen mußte. So hat v. Lössl für ebene rechtwinklig zur Bahn stehende Kreisflächen den Luftwiderstand $\gamma/g\, 0{,}83\, F v^2$ und für ebene rechtwinklig zur Bahn stehende quadratische Flächen den Luftwiderstand $\gamma/g\, 0{,}86\, F v^2$ gefunden.

Der Faktor K ist also bei meinen Versuchen im ersten Falle im Verhältnis

$$\frac{0{,}553}{0{,}83} = 0{,}666\,,$$

im zweiten Falle im Verhältnis

$$\frac{0{,}582}{0{,}86} = 0{,}675$$

kleiner als bei den Versuchen v. Lössls.[1])

Dessen Versuche sind freilich mit dünnwandigen Platten ausgeführt, während bei den meinigen Körper von einer gewissen Länge verwandt sind, die ja auch bei Fahrzeugen besonders in Betracht kommen.

Bei Versuchskörpern mit kreisförmigem Querschnitte sind tangential an den Zylinder anschließende Rotationsflächen be-

---

1) Die Studiengesellschaft für elektrische Schnellbahnen hat nach den oben erwähnten Mitteilungen Lochners (Elektrotechn. Zeitschr. p. 1079. 1904) innerhalb der Geschwindigkeitsgrenzen zwischen 14 msec und 55,5 msec gefunden, daß der sich mit dem Quadrate der Geschwindigkeit ändernde Luftwiderstand der ebenen Stirnfläche des Wagens auf 1 msec und 1 qm bezogen den Wert $(\gamma/g)\, K = 0{,}0674$ erreicht hat.

Digitized by Google

sonders geeignet, den Luftwiderstand zu vermindern. So wird dieser bei Ellipsoiden (Versuch I c), deren große Halbachse gleich dem Durchmesser des Zylinders ist, im Vergleiche zu dem Widerstande ebener Endflächen im Verhältnis

$$\frac{0{,}237}{0{,}553} = 0{,}43$$

verkleinert, wogegen Kegelflächen, deren Erzeugende einen Winkel von 30° mit der Bahnrichtung einschließen, nur eine Verkleinerung des Widerstandes im Verhältnis

$$\frac{0{,}352}{0{,}553} = 0{,}637$$

ergeben.

Auch bei dem prismatischen Körper lieferten tangential zu den Seitenflächen verlaufende, in einer Schneide zusammentreffende Zylinderflächen besonders günstige Ergebnisse. So ergab der Versuchskörper II f, dessen Zylinderflächen die Bahnrichtung unter 40° schneiden, eine Verminderung des Luftwiderstandes im Vergleich zu dem Widerstande der quadratischen ebenen Endfläche wie

$$\frac{0{,}306}{0{,}582} = 0{,}526,$$

während symmetrisch zur Mitte angeordnete Keilflächen, deren Ebenen die Bahnrichtung unter 30° schneiden, sowie aus gleichseitigen Dreiecken gebildete Pyramiden nur Widerstandsverminderungen im Verhältnis wie

$$\frac{0{,}377}{0{,}582} = 0{,}65 \quad \text{bez.} \quad \frac{0{,}36}{0{,}582} = 0{,}62$$

zeigen.

Zu den gleichen Versuchsergebnissen gelangte man, wenn die Achsen derselben Zylinderflächen das eine Mal senkrecht, das andere Mal wagrecht angeordnet wurden, oder wenn die Schneiden der Keilflächen senkrecht oder wagrecht gestellt wurden.

Bei rechteckigen ebenen Endflächen wuchs der Luftwiderstand der Flächeneinheit. Es wurden deshalb mit den Körpern III a und III b des Verzeichnisses Versuche angestellt.

Der Querschnitt F des ersteren betrug rechtwinklig zur Bahn $F = 0{,}015$ qm, wobei die eine Rechteckseite 1,5 mal so lang war als die andere.

Digitized by Google

Der Querschnitt F des zweiten betrug rechtwinklig zur Bahn $F = 0{,}059$, wobei die eine Rechteckseite doppelt so lang war als die andere.

Bezeichnen wir die kurze Rechteckseite mit a, die lange Seite mit b, so ergab sich bei beiden Versuchen für den mittleren Teil der Fläche $(b - a)\,a$ eine Widerstandsziffer $K_1 = 0{,}83$, wenn für die Flächen $2 \,.\, a \,.\, a/2$ oder a^2 der für die quadratische Fläche gefundene Wert $K = 0{,}582$ unverändert beibehalten wird.

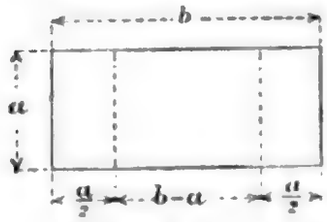


Fig. 4.

Der Luftwiderstand eines Prismas mit rechteckigem Querschnitte und ebenen Endflächen mit den Rechteckseiten a und b bestimmt sich daher durch den Ausdruck

$$\frac{\gamma}{g}\left(0{,}582\,a^2 + 0{,}83\,(b - a)\,a\right)v^2 .$$

Bei diesen Pendelbewegungen spielt die Lagerreibung eine nur geringe Rolle. Sie hängt von dem Gewichte des Pendels und seinem Schwingungswege ab. Das Verhältnis der Reibungsarbeit zu der von der Schwerkraft verrichteten Arbeit ist bei gleichem Pendelgewichte daher um so größer, je größer die Zahl der Pendelschwingungen bei gleicher Fallhöhe ist. Daher verhielt sich z. B. die Lagerreibungsarbeit zur Schwerkraftsarbeit bei den Versuchskörpern mit kreisförmigem Querschnitte, und zwar

bei Ia wie 1 : 287,
bei Id wie 1 : 177;

bei den Versuchskörpern mit quadratischem Querschnitte, und zwar

bei IIa wie 1 : 292,
bei IIc wie 1 : 269.

Abgesehen von einzelnen Versuchen mit großen Querschnittsflächen und dementsprechend kleinen Schwingungszahlen, bei denen die Lagerreibung erheblich kleiner ausfällt, liegt das Verhältnis der Lagerreibung zur Schwerkraftsarbeit des Pendels bei allen übrigen Versuchen innerhalb der durch obige Zahlen festgelegten Grenzen.

Bei diesen Pendelversuchen haben wir es also auf der

Digitized by Google

einen Seite mit dem Luftwiderstande, auf der anderen Seite mit der Differenz der genau bestimmbaren vom Pendelgewichte verrichteten Schwerkraftsarbeit und der ebenfalls genau bestimmbaren und noch dazu nur kleinen Reibungsarbeit in den Lagern zu tun, so daß die hier beschriebenen Versuche eine große Genauigkeit haben erreichen lassen und der hier eingeschlagene Weg eine weitere Klärung der noch wenig erforschten Luftwiderstandsgesetze erwarten läßt.

Hannover, Dezember 1904.

(Eingegangen 3. Januar 1905.)

Digitized by Google

3. *Über zwei Linienspektra des Quecksilbers; von J. Stark.*

Inhalt: § 1. Einleitung und Problemstellung. § 2. Methoden. § 3. Tabelle der Wellenlängen des Lichtbogen- und Glimmlichtspektrums von Quecksilber. § 4. Bemerkung über das Auftreten von Banden. § 5. Vorkommen und Intensitätsverteilung des ersten Linienspektrums. § 6. Das zweite Linienspektrum des Quecksilbers. § 7. Die mutmaßlichen Träger der Linienspektra, Folgerungen über mehrfache Spektra. § 8. Struktureller Unterschied zwischen den Spektren verschiedener Teile des Glimmstromes und zwischen Bogen- und Funkenspektren.

§ 1. *Einleitung und Problemstellung.* — Über das Linienspektrum des Quecksilbers sind bereits von folgenden Forschern Messungen angestellt worden: Ångström[1]), Plücker[2]), Gladstone[3]), Kirchhoff[4]), Miller[5]), Robinson[6]), Huggins[7]), Plücker und Hittorf[8]), Thalén[9]), Lockyer[10]), Lecoq de Boisbaudran[11]), Ciamician[12]), Peirce[13]), Vogel[14]), Hartley[15]), Hartley und Adeney[16]), Kayser und Runge[17]), Eder und Valenta.[18])

Hiervon sind besonders die Untersuchungen von Kayser und Runge bemerkenswert; einmal weil sie die Wellenlängen

1) K. Ångström, Pogg. Ann. **94.** p. 141. 1855.
2) H. W. Plücker, Pogg. Ann. **107.** p. 497. 1859.
3) J. H. Gladstone, Phil. Mag. **20.** p. 249. 1860.
4) G. Kirchhoff, Untersuch. über d. Sonnensp. 1861.
5) W. A. Miller, Phil. Trans. **152.** p. 861. 1862.
6) T. R. Robinson, Phil. Trans. **152.** p. 939. 1862.
7) W. Huggins, Phil. Trans. **154.** p. 139. 1864.
8) H. W. Plücker u. W. Hittorf, Phil. Trans. **155.** p. 1. 1865.
9) R. Thalén, Mém. sur la déterm. 1868.
10) N. Lockyer, Compt. rend. **78.** p. 1790. 1874.
11) Lecoq de Boisbaudran, Spectres lumineux p. 169. 1874.
12) G. L. Ciamician, Sitzungsber. der k. Akad. der Wissensch. zu Wien **76.** p. 499. 1877; **77.** p. 839. 1878; **78.** p. 867. 1878.
13) C. S. Peirce, Wied. Ann. **6.** p. 597. 1878.
14) H. W. Vogel, Sitzungsber. der k. Akad. d. Wissensch. zu Berlin p. 586. 1879.
15) W. N. Hartley, Trans. Dubl. Soc. **1.** 1882.
16) W. N. Hartley u. W. E. Adeney, Phil. Trans. **175.** p. 63. 1884.
17) H. Kayser u. C. Runge, Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. zu Berlin p. 177. 1891.
18) J. M. Eder u. E. Valenta, Denkschr. Wien. Akad. **61.** p. 401. 1894.

Digitized by Google

mit großer Genauigkeit bestimmten, sodann weil sie die elektrischen Bedingungen für die Emission des Quecksilberspektrums angenähert konstant hielten. Sie erzeugten nämlich das Quecksilberspektrum mit Hilfe eines stationär brennenden Lichtbogens bei Atmosphärendruck. Einen Fortschritt brachten sodann die Messungen von Eder und Valenta, indem diese Autoren durch Variation der elektrischen Versuchsbedingungen und des Dampfdruckes eine große Anzahl neuer Quecksilberlinien auffanden; sie erzeugten nämlich das Quecksilberspektrum durch Flaschenfunken zwischen Quecksilberelektroden bei Atmosphärendruck, mit dem Induktorium ohne Flaschen bei hohem Vakuum und 15—80° C., mit starken Flaschenfunken in erhitzten Vakuumröhren bei 10—1000 mm Druck, endlich mit starken Flaschenfunken bei geringem Druck, während Quecksilber von einem Gefäß durch eine Kapillare nach einem zweiten Gefäß destilliert wurde. Nach dieser letzten Methode erhielten sie das linienreichste Quecksilberspektrum.

Neuere Untersuchungen von Fabry und Perot[1]), Zeeman[2]), Runge und Paschen[3]) und Lummer[4]) haben festgestellt, daß mehrere scheinbar einfache Quecksilberlinien in eine Anzahl von einzelnen Komponenten durch geeignete Hilfsmittel sich auflösen lassen.

In der erwähnten Untersuchung fanden Eder und Valenta auch ein Bandenspektrum des Quecksilbers auf. Dieses Bandenspektrum haben auch E. Wiedemann und G. C. Schmidt[5]), Kalähne,[6]) Hagenbach und Konen[7]) beobachtet.

Warburg[8]) fand an der positiven Lichtsäule des Glimmstromes in Quecksilberdampf bei kleiner Stromdichte ein völlig kontinuierliches Spektrum im Grünen und Blaugrünen. Diese Beobachtung wurde von E. Wiedemann und G. C. Schmidt und Kalähne bestätigt. Bei Anwendung eines Spektroskopes

1) Ch. Fabry u. A. Perot, Compt. rend. **128.** p. 1156. 1899.
2) P. Zeeman, Proc. Roy. Soc. Amsterdam 1901. p. 247.
3) C. Runge u. F. Paschen, Ann. d. Phys. **5.** p. 725. 1901.
4) O. Lummer, Verh. Dtsch. Phys. Ges. **3.** p. 85. 1981.
5) E. Wiedemann u. G. C. Schmidt, Erlanger Ber. 27. Heft. p. 136. 1897.
6) A. Kalähne, Wied. Ann. **65.** p. 826. 1898.
7) A. Hagenbach u. H. Konen, Zeitschr. f. wissensch. Phot. **1.** p. 342. 1903.
8) E. Warburg, Wied. Ann. **40.** p. 14. 1890.

Digitized by Google

mit geringer Dispersion konnte der Verfasser sie ebenfalls bestätigen. Indessen traten bei größerer Dispersion in der spektrographischen Aufnahme im Blaugrünen und im Blau Banden mit zahlreichen dicht nebeneinander liegenden Linien auf, so daß es fraglich erscheint, ob die spektroskopisch beobachtete Kontinuität nicht auch im Grünen lediglich eine scheinbare ist. Unter Vorbehalt einer späteren Beantwortung dieser Frage sei jenes kontinuierlich sich darbietende Band im Grünen einstweilen dem Bandenspektrum des Quecksilbers zugezählt. Daß Quecksilber neben diesem Bandenspektrum und seinen zwei weiter unten definierten Linienspektren nicht auch ein in allen Teilen kontinuierliches Spektrum[1]) besitzt oder besitzen kann, soll mit dem Vorstehenden nicht gesagt sein.

Die Aufgabe der vorliegenden Untersuchung bestand nicht in einer Steigerung der Genauigkeit in der Ausmessung des Quecksilberspektrums; es wurden ihr vielmehr die von Kayser und Runge, Eder und Valenta ausgeführten Messungen der Wellenlängen des Quecksilbers als genau zugrunde gelegt. Ihre Aufgabe bestand darin, die elektrischen Bedingungen für die Emission des Quecksilberspektrums gut zu definieren, sie nach Möglichkeit konstant zu halten und zu untersuchen, ob die Struktur des Linienspektrums des Quecksilbers abhängig ist von speziellen elektrischen Bedingungen.

Aus zwei Gründen ist gerade Quecksilberdampf hervorragend zur Untersuchung dieser wichtigen Frage geeignet. Einerseits stellt er nämlich ein einatomiges Gas dar; andererseits kann durch ihn sowohl ein Glimmstrom als ein Lichtbogen in konstanter Stärke geleitet werden. Die zu lösende Aufgabe präzisierte sich demnach dahin, an den verschiedenen Teilen des stationär durch reinen Quecksilberdampf fließenden Lichtbogens und Glimmstromes das Quecksilberspektrum photographisch aufzunehmen und dann die Strukturen der erhaltenen Spektren mit den zugehörigen elektrischen Versuchsbedingungen zu vergleichen. Diese letzteren sind in den letzten Jahren ziemlich eingehend erforscht worden, sowohl im Falle des Glimmstromes wie in demjenigen des Lichtbogens.[2])

Die vorliegende Untersuchung ist eine spezialisierte Fort-

1) J. Stark, Ann. d. Phys. **14**. p. 507. 1904.
2) J. Stark, Ann. d. Phys. **12**. p. 673. 1903.

Digitized by Google

setzung der in einer früheren Abhandlung [1]) des Verfassers mitgeteilten Untersuchungen über die Entstehung der elektrischen Gasspektra. Bezüglich des Aussehens des Glimmstromes und Lichtbogens in Quecksilberdampf sei auf die Figuren der früheren Abhandlung verwiesen.

§ 2. *Methoden.* — Zur Photographie des Quecksilberspektrums diente in den vorliegenden Versuchen ein Prismenspektrograph von Heele (Berlin). Sein Kollimatorobjektiv besitzt eine Brennweite von 29 cm und eine Öffnung von 2,9 cm, sein Kameraobjektiv eine Brennweite von 79 cm und eine Öffnung von 3,4 cm. Seine drei Prismen besitzen einen brechenden Winkel von je 60°. Seine ganze Optik ist aus dem Jenenser ultraviolett durchlässigen Glas [2]) hergestellt; er gestattet darum Aufnahmen bis zu 3340 Ångström-Einh., bei langer Exposition bis zu 3120.

Als Platten wurden teils gewöhnliche hochempfindliche Trockenplatten, zum größeren Teil aber sensibilisierte Silbereosinplatten verwendet; als Entwickler diente Hydrochinon in starker Verdünnung. Da das ganze Spektrum nicht in seiner ganzen Ausdehnung (5880 bis 3340) auf derselben Platte scharf erhalten wurde, so wurde es in allen Fällen in zwei Partien bei entsprechend verschiedener Einstellung des Spektrographen aufgenommen, nämlich von 5880 bis 3850 und von 3850 bis 3340. Die Expositionsdauer betrug für das Lichtbogenspektrum in der Regel 1 Stunde, für das Glimmlichtspektrum in der Regel 2 Stunden.

Die Ausmessung der Lage der Linien auf dem Negativ wurde in der üblichen Weise mit der Teilmaschine ausgeführt. Es war leicht, eine große Anzahl von Linien in allen Teilen des Spektrums mit Linien zu identifizieren, deren Wellenlängen bereits von Kayser und Runge oder von Eder und Valenta bestimmt worden sind. Die Wellenlängen der übrigen dazwischenliegenden Linien wurden dann in der üblichen Weise durch graphische Interpolation ermittelt.

Da die Dispersion des verwendeten Spektrographen besonders im sichtbaren Gebiet nicht groß ist, so erreichen die vorliegenden Messungen leider nicht die Genauigkeit der Mes-

---

1) J. Stark, Ann. d. Phys. **14.** p. 506. 1904; Gött. Nachr. 1904, Heft 3.
2) E. Zschimmer, Zeitschr. f. Instrumentenk. **23.** p. 360. 1903.

Digitized by Google

sungen von Kayser und Runge und stehen in dieser Hinsicht auch ein wenig hinter denjenigen von Eder und Valenta zurück.

Um ein Urteil über die Leistungsfähigkeit des verwendeten Spektrographen zu ermöglichen, seien folgende Zahlen mitgeteilt. Bei $\lambda = 5864$ Einh. kamen auf 0,1 mm auf der Trockenplatte 6 Einh. (größter Fehler 1,8 Einh.), bei 4661 auf 0,1 mm 2,6 Einh. (größter Fehler 0,7 Einh.), bei 3520 auf 0,1 mm 0,9 Einh. (größter Fehler 0,3 Einh.).

Der Lichtbogen wurde in konstanter Stärke mit Hilfe einer Akkumulatorenbatterie von 135 Volt erzeugt, seine Stromstärke betrug 2—3 Amp. Er brannte in allen Fällen in einem gasfreien, evakuierten Raume; es wurden also sogenannte Quecksilberlampen verwendet, und zwar in zwei Formen. Erstens wurde verwendet die Heräuslampe aus Quarzglas von etwa 7 mm Röhrendurchmesser, zweitens Glaslampen (vom Verfasser selbst hergestellt) von etwa 20 mm Röhrendurchmesser; letztere hatten die in der früheren Abhandlung abgebildete Halbkreisform und ein Kondensationsgefäß.

Der Glimmstrom wurde mit Hilfe einer Akkumulatorenbatterie von ungefähr 3000 Volt elektromotorischer Kraft, in einem Falle mit Hilfe einer zwanzigplattigen Influenzmaschine. in konstanter Stärke von 0,08 bis 0,001 Amp. (in der Regel 0,05 Amp.) erzeugt. Als Stromgefäße (von außen elektrisch geheizt) dienten zunächst die auch für den Lichtbogen verwendeten Glaslampen, teils auch eine 25 cm lange, 2 cm weite ⌐-förmige Quarzröhre, die eine Kathode aus Quecksilber, eine Anode aus Eisen hatte; bei Anwendung der Influenzmaschine diente eine vertikal aufgestellte 3 cm weite, 30 cm lange Glasröhre mit einer Kathode aus Quecksilber und einer Anode aus Platindraht. Da der Glimmstrom besonders bei niedrigem Gasdruck seine Kathode viel stärker erhitzt als seine Anode, so fand in den verwendeten Röhren immer eine einseitige beträchtliche Verdampfung der Kathoden statt. Die Röhren wurden aus diesem Grunde so aufgestellt, daß das verdampfte Quecksilber, das sich in anderen Teilen der Röhren kondensierte, beständig wieder zur Kathode zurücktropfen konnte.

Im Hinblick auf das bemerkenswerte Resultat, daß das Quecksilber zwei verschiedene Linienspektra besitzt, ist die

Digitized by Google

Frage nach der Reinheit der photographierten Spektra eine sehr wichtige. Auf diesen Punkt wurde von Anfang an mit großer Sorgfalt geachtet. Aus den nachstehenden Gründen glaubt der Verfasser schließen zu dürfen, daß die photographierten Spektra ausschließlich dem Quecksilber und keinem anderen chemischen Elemente zuzuweisen sind.

Erstens wurde zur Füllung der verwendeten Röhren chemisch reines, destilliertes Quecksilber verschiedener Herkunft verwendet. Zweitens wurden die Röhren längere Zeit an der Pumpe unter beständiger Evakuation so stark erwärmt, daß das Quecksilber kochte; dieses wurde außerdem, wo es möglich war, mehrmals von einem Röhrenteil nach einem anderen destilliert. Die Gasreste waren daher in allen Fällen gering. Nun mag man einwenden, daß durch die elektrische Strömung auch nach der besten Evakuation immer wieder Gase frei gemacht werden, sei es aus den Elektroden, sei es vor allem durch chemische Zersetzung der Gefäßwand. Dies ist in der Tat immer der Fall, besonders bei Anwendung des Glimmstromes. In diesem scheinen vor allem die Kanalstrahlen die Gefäßwand stark zu zersetzen; die erwähnte vertikale Röhre mit Quecksilberkathode und Platinanode war an der Pumpe ganz vorzüglich evakuiert und wurde dann bei niedrigem Quecksilberdampfdruck an die Influenzmaschine gelegt, um eine spektrographische Aufnahme der ersten Kathodenschicht (Kanalstrahlen) zu liefern. Die Röhre wurde etwa 90 Min. bei ungefähr 20 000 Volt Kathodenspannung und einer Kathodendunkelraumlänge von etwa 2 cm betrieben. Zwar wurde kein neues Spektrum erhalten (vgl. § 5); indes war durch die Kanalstrahlen, welche in der Nähe der Kathodenoberfläche die Glaswand trafen, diese deutlich zersetzt und rauh geworden; die Quecksilberoberfläche hatte sich zum Teil mit einer Staubhaut überzogen, und das anfänglich gute Vakuum war durch Gasentwickelung verdorben. Aus diesem Grunde wurde dieser Versuch nicht wiederholt und die verdorbene Röhre von weiteren Versuchen ausgeschlossen, obwohl sie, wie gesagt, noch ein reines Qecksilberspektrum trotz der Gasentwickelung geliefert hatte.

In allen öfters verwendeten Röhren blieb indes der Druck der Restgase sehr klein (ungefähr 0,001 bis 0,008 mm), wie an dem Aussehen der Strömung bei niedriger Quecksilbertemperatur

Digitized by Google

immer wieder festgestellt werden konnte; er war gegenüber dem Dampfdruck des Quecksilbers (1—10 mm) bei Aufnahme von Quecksilberspektren zu vernachlässigen. Ja selbst wenn der Druck von restierendem Stickstoff und Wasserstoff 100—1000 mal größer gewesen wäre, hätte das Spektrum dieser Gase neben dem Quecksilberspektrum höchstens in sehr geringer Intensität erscheinen können; denn wie insbesondere von E. Wiedemann[1]) und auch von anderer Seite gezeigt wurde, unterdrückt Quecksilberdampf in beträchtlicher Menge neben Stickstoff und Wasserstoff deren Spektra.

Wie zu erwarten war, lieferten denn auch alle vier verwendeten Röhren (drei Glaslampen, eine Quarzlampe), obwohl sie nach ihrem Bau und der Herkunft ihres Quecksilbers verschieden waren, genau dieselben Linien für das Lichtbogenspektrum, und die vier Röhren (drei Glas-, eine Quarzröhre), die mit Glimmstrom beschickt wurden, lieferten ebenfalls alle dieselben Linien für das Glimmlichtspektrum. Das Lichtbogenspektrum enthielt alle Linien, die Kayser und Runge für den Lichtbogen erhielten; die Linien, die es mehr enthielt, sind von geringerer Intensität und wurden wahrscheinlich nur aus diesem Grunde von den genannten Forschern nicht beobachtet.

Daß insbesondere das erhaltene Glimmlichtspektrum, das gerade am meisten Interesse in dem vorliegenden Falle beanspruchen darf, rein ist und ausschließlich dem Quecksilber zugehört, dafür dürfte vor allem folgender Umstand bürgen. Wie bereits gesagt, findet von der Quecksilberkathode des Glimmstromes weg intensive Dampfströmung statt. Wäre also im Glimmlicht unmittelbar an der Quecksilberkathode ein geringer Betrag von einem anderen Element vorhanden, so würde er von dem aufsteigenden Quecksilberdampf sofort weggespült werden.

§ 3. *Tabelle der Wellenlängen des Lichtbogen- und Glimmlichtspektrums von Quecksilber.* — Im nachstehenden sind in Ångström-Einheiten die Wellenlängen mitgeteilt, welche nach den obigen Methoden erhalten wurden. Die hier verzeichneten Intensitäten der Linien des Lichtbogens beziehen sich auf die ziemlich hohe mittlere Temperatur in der positiven Lichtsäule

1) E. Wiedemann, Wied. Ann. **5.** p. 500. 1878; Literatur: H. Kayser, Handbuch der Spektroskopie **1.** p. 245; **2.** p. 249. Leipzig 1900 und 1902; G. Berndt, Jahrb. d. Rad. und El. **1.** p. 223. 1904.

Digitized by Google

der Quarzlampe. Neben die neu bestimmten Lichtbogenlinien sind die von Kayser und Runge angegebenen Wellenlängen eingetragen. Neben den Linien des Glimmlichtspektrums (Spektrum der negativen Glimmschicht des Glimmstromes) sind die Wellenlängen des linienreichsten Spektrums von Eder und Valenta eingetragen, soweit sie mit den neu ermittelten übereinstimmen. Außer diesen von Eder und Valenta herübergenommenen Linien geben diese Autoren noch eine große Anzahl anderer Linien an. Zwar zeigten die vom Verfasser erhaltenen Glimmlichtphotographien im Blau und Violett noch eine große Anzahl von feinen Linien, die der Verfasser wegen ihrer geringen Intensität nicht ausmaß, und gerade in diesen Teilen des Spektrums geben Eder und Valenta mehr Linien als der Verfasser an. Aber doch sind bei Eder und Valenta relativ intensive Linien an Stellen des Spektrums verzeichnet, wo in den Photographien des Verfassers auch nicht eine Andeutung einer Linie wahrzunehmen ist. Andererseits findet der Verfasser in einigen Teilen des Spektrums, besonders im Ultraviolett mehr Linien als Eder und Valenta. Ein weiterer Unterschied zwischen den beiderseitigen Angaben ist hinsichtlich der Intensitätsverhältnisse vorhanden. Für diesen Unterschied ist der mutmaßliche Grund weiter unten in § 8 angegeben.

Lichtbogenspektrum			Lichtbogensp.		Glimmlichtspektr.			Linienreichst. Sp.	
Konst. Lichtbogen im Vakuum			Konst. Lichtb. bei Atm.-Druck		Konst. Glimmstrom im Vakuum			Flaschenfunke d. Kapill. im Vak.	
Stark			Kayser u. Runge		Stark			Eder u. Valenta	
Wellenl.	Int.	Bem.	Wellenl.	Int.	Wellenl.	Int.	Bem.	Wellenl.	Int.
—	—		—	—	6152,3	1		6152,3	9
—	—		—	—	6125,0	1		—	—
—	—		—	—	6074,5	1		—	—
—	—		—	—	5898,0	1		—	—
5889,1	1	verw.[1])	—	—	5889,1	3	dopp.	5889,1	8
5872,1	1		—	—	5872,1	2		5872,1	8
5864,4	1		—	—	5864,4	2		5864,4	2
—	—		—	—	5854,5	1		5854,5	1
—	—		5804,3	1	—	—		—	—
5790,5	10	umg.[2])	5790,5	10 *u*	5790,5	10	umg.	5790,5	2

1) verw. = verwaschen. 2) umg. = umgekehrt.

Digitized by Google

Lichtbogenspektrum			Lichtbogensp.		Glimmlichtspektr.			Linienreichst. Sp.	
Konst. Lichtbogen im Vakuum			Konst. Lichtb. bei Atm.-Druck		Konst. Glimmstrom im Vakuum			Flaschenfunke d. Kapill. im Vak.	
Stark			Kayser u. Runge		Stark			Eder u. Valenta	
Wellenl.	Int.	Bem.	Wellenl.	Int.	Wellenl.	Int.	Bem.	Wellenl.	Int.
5769,5	10	umg.	5769,5	10 *u*	5769,5	10	umg.	5769,5	10
—	—		—	—	5727,7	1		5727,7	5
—	—		—	—	5699,0	1		5699,0	3
—	—		—	—	5695,7	1		5695,7	1
5679,1	5		—	—	5679,1	9		5679,1	10
—	—		—	—	5637,8	1		5637,8	7
—	—		—	—	5631,0	1		—	—
—	—		—	—	5576,2	2		5576,2	3
—	—		—	—	5571,2	1		5571,2	8
5557,6	2		—	—	5553,6	2		5558,6	4
—	—		—	—	5541,0	1		5541,0	6
—	—		—	—	5513,4	1		5513,4	3
5461,0	10		5461,0	10 *u*	5461,0	10	umg.	5461,0	10
—	—		—	—	5436,5	6		—	—
5406,0	1		—	—	5406,0	1	verw.	—	—
5398,5	1		—	—	5398,5	1		5398,5	2
5393,4	1		—	—	5393,4	1		5393,4	2
—	—		—	—	5384,9	1		5384,9	1
5373,2	2		—	—	—	—		—	—
5365,5	3		5365,3	—	5365,5	4		5365,5	2
5334,3	1		—	—	5334,3	2		5334,3	2
—	—		—	—	5311,7	1		5311,7	4
5294,7	1		—	—	5294,7	1		5294,7	2
—	—		—	—	5242,8	1		5242,8	7
—	—		—	—	5237,5	1		—	—
—	—		—	—	5233,8	1		5233,8	4
—	—		—	—	5224,2	2		—	—
—	—		—	—	5218,0	1	„	5218,0	7
—	—		—	—	5163,2	2		5163,2	4
—	—		—	—	5158,3	1	„	—	—
—	—		—	—	5149,2	2		5149,2	4
5135,6	1		—	—	5135,6	2		5135,6	5
5121,2	1	verw.	—	—	5121,2	1	„	—	—
—	—		—	—	5098,4	1		5098,4	2
—	—		—	—	5083,0	1		5083,0	2
5051,8	1	verw.	—	—	5051,8	1		5051,8	1
5038,2	1		—	—	5038,3	2		5038,3	2
4992,5	1	verw.	—	—	4992,5	1	„	4992,5	5
4981,3	1		—	—	4981,3	2		4981,3	3
4974,0	1	verw.	—	—	4974,0	1	„	4974,0	6

Digitized by Google

Lichtbogenspektr.			Lichtbogensp.		Glimmlichtspektr.			Linienreichst. Sp.	
Konst. Lichtbogen im Vakuum			Konst. Lichtb. bei Atm.-Druck		Konst. Glimmstrom im Vakuum			Flaschenfunke d. Kapill. im Vak.	
Stark			Kayser u. Runge		Stark			Eder u. Valenta	
Wellenl.	Int.	Bem.	Wellenl.	Int.	Wellenl.	Int.	Bem.	Wellenl.	Int.
4959,7	2		4959,7	3	4959,7	1	verw.	4959,7	4
4916,4	5		4916,4	5	4916,4	8		4916,4	4
4890,0	1	verw.	—	—	4890,0	1		—	—
4882,0	1	„	—	—	4882,0	1		—	—
—	—		—	—	4867,3	1		4867,3	4
—	—		—	—	4856,6	1		4856,6	3
4826,0	1	„	—	—	4826,0	2		4826,0	8
4797,4	1	„	—	—	4797,4	5		4797,4	8
—	—		—	—	4781,0	1		—	—
4768,1	1	„	—	—	4768,1	1		—	—
—	—		—	—	4762,7	1		—	—
—	—		—	—	4753,4	1		4753,4	3
4744,7	1	„	—	—	4744,7	1		4744,7	6
4729,9	1	„	—	—	—	—		—	—
—	—		—	—	4722,5	1		—	—
—	—		—	—	4721,8	1		—	—
—	—		—	—	4707,7	2		—	—
—	—		—	—	4661,0	2		4661,0	7
—	—		—	—	4620,5	1		4620,5	1
—	—		—	—	4598,2	1	Bande	4598,2	5
—	—		—	—	4562,3	1	verw.	4562,3	2
—	—		—	—	4556,7	1		—	—
—	—		—	—	4553,8	1		4553,8	6
—	—		—	—	4547,0	1		4547,0	2
—	—		—	—	4539,9	1	„	4539,9	1
—	—		—	—	4532,7	1		4532,7	2
—	—		—	—	4530,3	1	Bande	4530,3	1
—	—		—	—	4522,9	1	„	4522,9	6
—	—		—	—	4510,5	1	„	—	—
—	—		—	—	4508,7	1	„	—	—
—	—		—	—	4505,2	1	„	—	—
—	—		—	—	4490,3	1		4490,3	3
—	—		—	—	4486,8	4		4486,8	8
—	—		—	—	4461,5	1		4461,5	1
—	—		—	—	4459,3	1		4459,3	3
—	—		—	—	4454,1	1		4454,1	1
—	—		—	—	4446,4	1		4446,4	3
—	—		—	—	4435,8	1		4435,8	3
—	—		—	—	4425,9	1		4425,9	8
—	—		—	—	4403,7	1		—	—

Digitized by Google

Lichtbogenspektr.			Lichtbogensp.		Glimmlichtspektr.			Linienreichst. Sp.	
Konst. Lichtbogen im Vakuum			Konst. Lichtb. bei Atm.-Druck		Konst. Glimmstrom im Vakuum			Flaschenfunke d. Kapill. im Vak.	
Stark			Kayser u. Runge		Stark			Eder u. Valenta	
Wellenl.	Int.	Bem.	Wellenl.	Int.	Wellenl.	Int.	Bem.	Wellenl.	Int.
—	—		—	—	4401,5	2		4401,5	10
—	—		—	—	4398,2	3		—	—
—	—		—	—	4391,9	1		4391,9	10
—	—		—	—	4385,7	1		4385,7	8
—	—		—	—	4378,7	1		4378,7	8
—	—		—	—	4376,1	1		4376,1	10
4358,6	10		4358,6	10 u	4358,6	10		4358,6	10
4347,7	4		4347,7	5	4347,7	8		4347,7	10
4344,2	1		—	—	4344,2	1		4344,2	2
4339,5	6		4339,5	4	4339,5	8		4339,5	6
—	—		—	—	4327,2	1	verw.	4327,2	5
—	—		—	—	4324,7	1		4324,7	5
—	—		—	—	4315,8	1	„	4315,8	1
—	—		—	—	4308,6	1	„	4308,6	1
—	—		—	—	4301,7	1		4301,7	2
—	—		—	—	4297,6	1		4297,6	5
—	—		—	—	4294,0	1		4292,3	5
—	—		—	—	4290,1	1		4290,1	3
—	—		—	—	4288,2	1		4288,2	2
—	—		—	—	4282,3	1	Bande	—	—
—	—		—	—	4276,7	1		4276,7	3
—	—		—	—	4270,1	2		4270,1	3
—	—		—	—	4267,9	2		—	—
—	—		—	—	4248,9	1		4248,9	5
—	—		—	—	4246,1	1		—	—
—	—		—	—	4242,9	1		—	—
—	—		—	—	4241,7	1		—	—
—	—		—	—	4237,7	2		4237,7	5
—	—		—	—	4234,5	2		4234,5	6
—	—		—	—	4230,1	1		4230,1	7
—	—		—	—	4227,4	1		4227,4	8
—	—		—	—	4225,4	1		4225,4	2
—	—		—	—	4221,6	1		4221,6	6
—	—		—	—	4216,8	2		4216,8	10
—	—		—	—	4206,6	1		4206,6	5
—	—		—	—	4192,4	1		4192,4	5
—	—		—	—	4188,2	1		—	—
—	—		—	—	4186,0	2		4186,0	7
—	—		—	—	4183,0	1		4183,0	1
—	—		—	—	4169,0	1		4169,0	2

Digitized by Google

Lichtbogenspektr.			Lichtbogensp.		Glimmlichtspektr.			Linienreichst. Sp.	
Konst. Lichtbogen im Vakuum			Konst. Lichtb. bei Atm.-Druck		Konst. Glimmstrom im Vakuum			Flaschenfunke d. Kapill. im Vak.	
Stark			Kayser u. Runge		Stark			Eder u. Valenta	
Wellenl.	Int.	Bem.	Wellenl.	Int.	Wellenl.	Int.	Bem.	Wellenl.	Int.
—	—		—	—	4162,0	1		4162,0	8
4145,0	1		—	—	4145,0	2		4145,0	2
—	—		—	—	4124,3	2		4124,3	2
—	—		—	—	4120,9	1		4120,9	8
—	—		—	—	4117,5	1		4117,5	3
4109,1	4		—	—	4109,1	10		4109,1	6
—	—		—	—	4106,9	2		4106,9	6
4078,1	7		4078,1	7 *u*	4078,1	10		4078,1	10
—	—		—	—	4057,9	1		4057,9	4
4046,8	10		4046,8	5 *u*	4046,8	10		4046,8	10
—	—		—	—	4040,7	1		4040,7	5
—	—		—	—	4032,8	1	Bande	—	—
—	—		—	—	4024,2	1	„	—	—
—	—		—	—	4020,1	1		4020,1	4
—	—		—	—	4013,7	1		4013,7	6
—	—		—	—	4011,0	1		4011,0	2
—	—		—	—	4006,0	2		4006,0	8
—	—		—	—	4003,5	2		4003,5	4
—	—		—	—	3999,2	1		3999,2	2
—	—		—	—	3993,8	1		3993,8	6
3984,1	10		3984,1	4	3984,1	9		3984,1	10
—	—		—	—	3978,8	1		3978,8	4
—	—		—	—	3976,5	1		3976,5	6
—	—		—	—	3967,9	2		3967,9	8
—	—		—	—	3964,9	1		3964,9	4
—	—		—	—	3962,9	2		3962,9	5
—	—		—	—	3960,2	2		3960,2	5
—	—		—	—	3954,7	1		3954,7	6
—	—		—	—	3948,3	2		3948,3	7
—	—		—	—	3945,2	2		3945,2	6
—	—		—	—	3942,3	2		3942,3	8
—	—		—	—	3939,6	1		3939,6	3
—	—		—	—	3936,7	1		3936,7	5
—	—		—	—	3930,3	1		3930,3	2
—	—		—	—	3928,1	1		3928,1	6
—	—		—	—	3925,5	2		3925,5	8
—	—		—	—	3922,0	1		3922,0	7
—	—		—	—	3918,9	2		3918,9	7
—	—		—	—	3916,4	1		3916,4	5
—	—		—	—	3914,5	2		3914,5	5

Digitized by Google

Lichtbogenspektr.			Lichtbogensp.		Glimmlichtspektr.			Linienreichst. Sp.	
Konst. Lichtbogen im Vakuum			Konst. Lichtb. bei Atm.-Druck		Konst. Glimmstrom im Vakuum			Flaschenfunke d. Kapill. im Vak.	
Stark			Kayser u. Runge		Stark			Eder u. Valenta	
Wellenl.	Int.	Bem.	Wellenl.	Int.	Wellenl.	Int.	Bem.	Wellenl.	Int.
—	—		—	—	3908,9	1		3908,9	2
3906,6	7		3908,4	—	3906,6	8		3906,6	4
3900,1	5		—	—	3900,1	7		3900,1	5
3881,1	1		—	—	3881,1	1		3881,1	5
—	—		—	—	3875,2	1		3875,2	6
3860,4	5		—	—	3860,4	1		3860,4	2
—	—		—	—	3857,5	1		3857,5	2
—	—		—	—	3851,2	1		3851,2	2
—	—		—	—	3845,1	2		3845,1	6
3844,1	1	verw.	—	—	—	—		—	—
—	—		—	—	3843,2	1		3843,2	4
—	—		—	—	3840,5	1		3840,5	2
—	—		—	—	3839,4	2	verw.	3839,4	4
—	—		—	—	3832,6	1	„	3832,6	2
3829,6	1	„	—	—	—	—		3829,6	2
—	—		—	—	3829,4	1	„	3829,4	2
—	—		—	—	3826,8	1	„	3826,8	5
3820,6	5	„	3820,6	1	3820,6	1	„	3820,6	2
3817,7	1		—	—	3817,7	1		3817,7	1
—	—		—	—	3816,3	1	„	3816,3	4
3809,0	1	„	—	—	—	—		3809,0	4
—	—		—	—	3807,6	2		3807,6	4
3801,5	3		—	—	3801,5	4		3801,5	4
3790,4	6	„	3790,4	2	3790,4	1		3790,4	3
—	—		—	—	3776,5	1		3776,5	3
—	—		—	—	3774,3	2		3774,3	8
3770,7	4	„	3770,7	2	3770,7	1		3770,7	5
—	—		—	—	3766,2	1		—	—
—	—		—	—	3759,9	1		3759,9	4
3755,0	2		—	—	3755,0	1		3755,0	1
3751,8	4		3751,8	4	3751,8	1		3751,8	3
3735,0	1		—	—	3735,0	1		3753,0	2
—	—		—	—	3729,5	1		3729,5	5
—	—		—	—	3709,6	1		3709,6	3
—	—		—	—	3708,2	1		3708,2	3
—	—		—	—	3705,7	1		3705,4	3
3703,4	4		—	—	3703,4	5		3703,4	6
3702,4	2		—	—	3702,4	3		3702,4	3
3698,6	1		—	—	3698,6	1		3698,6	2
—	—		—	—	3693,2	1		3693,2	1
—	—		—	—	3691,8	1		3691,8	3

Digitized by Google

Lichtbogenspektr.			Lichtbogensp.		Glimmlichtspektr.			Linienreichst. Sp.	
Konst. Lichtbogen im Vakuum			Konst. Lichtb. bei Atm.-Druck		Konst. Glimmstrom im Vakuum			Flaschenfunke d. Kapill. im Vak.	
Stark			Kayser u. Runge		Stark			Eder u. Valenta	
Wellenl.	Int.	Bem.	Wellenl.	Int.	Wellenl.	Int.	Bem.	Wellenl.	Int.
—	—		—	—	3690,0	1		3690,0	4
—	—		—	—	3685,2	1		3685,2	6
3680,7	2		3680,7	4	3680,7	1		3680,7	6
3663,3	10	umg.	3663,3	5 *u*	3663,3	10		3663,3	10
3654,9	10	„	3654,9	5 *u*	3654,9	9		3654,9	5
3650,3	10	„	3650,3	10 *u*	3650,3	9		3650,3	10
3645,4	1		—	—	—	—		—	—
—	—		—	—	3644,5	1		3644,5	3
—	—		—	—	3638,5	4		3638,5	5
—	—		—	—	3632,5	1		3632,5	1
—	—		—	—	3631,7	1		—	—
—	—		—	—	3630,3	4		3630,3	5
—	—		—	—	3627,6	2		3627,6	1
—	—		—	—	3620,0	1		3620,0	1
—	—		—	—	3618,6	3		3618,6	5
3616,0	2		—	—	3616,0	1		3616,0	2
—	—		—	—	3615,0	1		—	—
—	—		—	—	3613,7	3		3613,7	4
—	—		—	—	3612,5	1		—	—
—	—		—	—	3610,7	1		3610,7	1
—	—		—	—	3609,1	1		3609,1	1
—	—		—	—	3607,6	2		3607,6	5
—	—		—	—	3606,7	1		—	—
—	—		—	—	3605,6	4		—	—
—	—		—	—	3604,2	3		3604,2	2
3596,8	1		—	—	3596,8	1		—	—
—	—		—	—	3594,7	1		3594,7	3
—	—		—	—	3593,7	1		3593,2	3
3593,1	4	Bande	—	—	3593,1	3		—	—
3591,4	1		—	—	3591,4	2		—	—
3589,5	1		—	—	—	—		—	—
—	—		—	—	3584,4	1		—	—
—	—		—	—	3582,9	1		—	—
3579,9	2		—	—	3579,9	2		—	—
—	—		—	—	3577,7	1		3577,7	2
—	—		—	—	3573,3	1		—	—
—	—		—	—	3572,3	1		—	—
—	—		—	—	3571,2	1		—	—
—	—		—	—	3564,3	1		—	—
—	—		—	—	3563,1	1		—	—
3561,5	5		3561,5	4	—	—		3561,5	5
3559,4	2		—	—	3559,4	1		—	—

Digitized by Google

Lichtbogenspektr.			Lichtbogensp.		Glimmlichtspektr.			Linienreichst. Sp.	
Konst. Lichtbogen im Vakuum			Konst. Lichtb. bei Atm.-Druck		Konst. Glimmstrom im Vakuum			Flaschenfunke d. Kapill. im Vak.	
Stark			Kayser u. Runge		Stark			Eder u. Valenta	
Wellenl.	Int.	Bem.	Wellenl.	Int.	Wellenl.	Int.	Bem.	Wellenl.	Int.
—	—		—	—	3558,2	1		—	—
—	—		—	—	3557,0	1		—	—
—	—		—	—	3552,5	1		—	—
—	—		—	—	3549,6	5		3549,6	1
—	—		—	—	3548,2	1	verw.	—	—
—	—		—	—	3546,3	1		—	—
3543,7	6	verw.	3543,7	4	3543,7	2		3543,7	5
—	—		—	—	3542,0	1		—	—
—	—		—	—	3539,4	1	„	—	—
—	—		—	—	3533,5	4		3533,5	2
—	—		—	—	3528,8	3		—	—
—	—		—	—	3526,6	1	„	—	—
3524,5	3	Bande	—	—	3524,5	3		—	—
—	—		—	—	3523,0	1		—	—
—	—		—	—	3522,8	3		—	—
—	—		—	—	3521,0	1		—	—
—	—		—	—	3519,1	1		—	—
—	—		—	—	3515,7	2		—	—
—	—		—	—	3514,6	1		—	—
—	—		—	—	3513,2	1		—	—
—	—		—	—	3512,7	1		—	—
—	—		—	—	3511,0	1		—	—
—	—		—	—	3509,8	1		—	—
—	—		—	—	3508,9	1	„	—	—
—	—		—	—	3504,8	1	„	—	—
3502,6	2		—	—	3502,6	1	„	—	—
—	—		—	—	3498,6	1		—	—
—	—		—	—	3495,8	1		—	—
—	—		—	—	3494,5	2		3494,5	1
—	—		—	—	3493,5	3		—	—
—	—		—	—	3490,4	1		—	—
—	—		—	—	3487,5	1		—	—
—	—		—	—	3485,7	1		—	—
—	—		—	—	3484,5	1		—	—
3479,9	2	Bande	—	—	3479,9	2		—	—
—	—		—	—	3478,8	1		—	—
—	—		—	—	3475,6	1		—	—
—	—		—	—	3473,6	2		3473,6	1
—	—		—	—	3472,0	1		—	—
3464,3	2		—	—	—	—		—	—
—	—		—	—	3462,9	1	„	—	—
—	—		—	—	3459,8	1		—	—

Digitized by Google

Lichtbogenspektr.			Lichtbogensp.		Glimmlichtspektr.			Linienreichst. Sp.	
Konst. Lichtbogen im Vakuum			Konst. Lichtb. bei Atm.-Druck		Konst. Glimmstrom im Vakuum			Flaschenfunke d. Kapill. im Vak.	
Stark			Kayser u. Runge		Stark			Eder u. Valenta	
Wellenl.	Int.	Bem.	Wellenl.	Int.	Wellenl.	Int.	Bew.	Wellenl.	Int.
—	—		—	—	3458,9	1		—	—
—	—		—	—	3456,3	2	verw.	3456,3	1
—	—		—	—	3455,2	1		—	—
—	—		—	—	3452,7	1		—	—
—	—		—	—	3451,1	1		3451,8	1
—	—		—	—	3449,5	1		—	—
3447,9	1	Bande	—	—	3447,9	1	„	—	—
—	—		—	—	3446,2	1	„	—	—
—	—		—	—	3443,9	1	„	—	—
—	—		—	—	3442,6	1		—	—
3437,1	1	verw.	—	—	3437,1	1	„	3437,1	1
3434,7	1	„	—	—	—	—		3434,7	1
—	—		—	—	3435,6	1		—	—
3431,7	2	„	—	—	3431,7	1		3431,7	2
—	—		—	—	3428,5	1		—	—
3427,5	1	Bande	—	—	3427,5	1		—	—
—	—		—	—	3425,8	1	„	—	—
—	—		—	—	3423,5	1		3423,5	1
—	—		—	—	3422,5	1		—	—
—	—		—	—	3421,5	1		—	—
—	—		—	—	3419,7	1		—	—
—	—		—	—	3418,0	1		—	—
3415,5	1	verw.	—	—	—	—		3414,9	1
—	—		—	—	3407,1	1		3407,1	1
3405,5	1	Bande	—	—	—	—		—	—
—	—		—	—	3404,0	1		—	—
—	—		—	—	3403,0	1		—	—
—	—		—	—	3400,4	1		—	—
—	—		—	—	3397,7	1		—	—
3396,1	1	verw.	—	—	—	—		3396,1	1
—	—		—	—	3393,9	1	„	—	—
3390,5	8	„	3390,5	3	3390,5	1		3390,5	5
—	—		—	—	3388,6	1	„	—	—
—	—		—	—	3386,6	2		3386,6	1
—	—		—	—	3382,6	1		—	—
3377,5	1		—	—	—	—		—	—
—	—		—	—	3374,6	1		—	—
3367,0	1	„	3367,0	1	—	—		3366,7	2
—	—		—	—	3363,8	1		—	—
—	—		—	—	3359,5	1		—	—
3351,5	2		3351,5	4	—	—		3351,5	4
3341,7	8		3341,7	5	3341,7	8		3341,7	6

Digitized by Google

§ 4. *Bemerkung über das Auftreten von Banden.* — Wie schon erwähnt wurde, haben Eder und Valenta, ferner Hagenbach und Konen bei Quecksilber das Vorhandensein eines Bandenspektrums festgestellt. Auch in der vorliegenden Untersuchung wurden in allen Fällen langer Exposition sowohl im Lichtbogen- wie im Glimmlichtspektrum neben den Linien Banden gefunden. Sie besitzen aber nur eine geringe Intensität und, da außerdem die Dispersion des Apparates eine nicht große war, so wurde bei den meisten Banden auf eine Ausmessung ihrer Linien verzichtet; nur die intensivsten Bandenlinien sind in die vorstehende Tabelle eingetragen. Dazu sei folgendes bemerkt.

Im Lichtbogen treten hauptsächlich im ultravioletten Teil des Spektrums Banden hervor, so bei

3593,1
3524,5
3479,9
3447,9
3427,5
3405,5

Die Linien dieser Banden sind fast alle diffus, es konnte darum nur ihre Kante durch die vorstehenden Zahlen angenähert bestimmt werden.

In viel größerer Zahl und schärferer Ausbildung treten die Banden im Glimmlichtspektrum auf, und zwar hier auch im Grün, Blau und Violett.

Die auch in der vorliegenden Untersuchung wieder festgestellte Tatsache des gleichzeitigen Auftretens von Banden- und Linienspektrum ist in § 7 theoretisch begründet.

§ 5. *Vorkommen und Intensitätsverteilung des ersten Linienspektrums.* — Unter erstem Linienspektrum sei im nachstehenden immer dasjenige Linienspektrum des Quecksilbers verstanden, welches der Lichtbogen zur Emission bringt; nicht inbegriffen darin seien die im Lichtbogenspektrum vorkommenden Bandenlinien.

Über das Vorkommen des ersten Linienspektrums des Quecksilbers im Lichtbogen wurden folgende Versuche angestellt. Es wurde aufgenommen: das Spektrum der positiven Säule des Lichtbogens in einer Glaslampe mit großem Quer-

Digitized by Google

schnitt (mäßige Temperatur), das Spektrum der positiven Säule der engen Quarzlampe (hohe Temperatur), das Spektrum der Quecksilberanode einer Glaslampe, das Spektrum des kathodischen Lichtbüschels [1]) (höchste Temperatur — hier beträgt nämlich der Querschnitt nur wenige Quadratmillimeter). *In allen diesen Teilen des Lichtbogens ist die Struktur des ersten Linienspektrums des Quecksilbers, was Zahl und Wellenlänge der Linien betrifft, die gleiche, also unabhängig von der mittleren Temperatur; dagegen erweist sich,* wie die spektrographische Aufnahme und auch die spektroskopische Beobachtung ergab, *die Intensitätsverteilung im ersten Linienspektrum als abhängig von der mittleren Temperatur; die langwelligen Linien besitzen im Vergleich zu den kurzwelligen eine um so größere Intensität, je kleiner die mittlere Temperatur ist.* Insbesondere ist die grüne Linie $\lambda = 4959{,}7$ sehr empfindlich gegen eine Änderung der mittleren Temperatur; während sie in der positiven Lichtsäule der weiten Glaslampe nur wenig intensiv war, trat sie bei der höheren Temperatur in der positiven Säule der Quarzlampe deutlich hervor und in dem kathodischen Lichtbüschel strahlte sie mit hellem Glanz fast ebenso intensiv wie $\lambda = 4916{,}4$.

In den vorstehenden Versuchen variierte wohl beträchtlich die mittlere Temperatur, dagegen blieben die elektrischen Verhältnisse von Fall zu Fall so gut wie konstant. An der Anode und an der Kathode des Lichtbogens ist nämlich der elektrische Spannungsabfall nahezu der gleiche, hier etwa 5, dort 7 Volt, und auch in der positiven Lichtsäule vermag auf der mittleren freien Weglänge der negativen Elektronionen der Spannungsabfall nicht viel über 8 Volt zu steigen. Diese Spannung ist nämlich die Ionisierungsspannung [2]) der negativen Elektronionen für Quecksilberatome; haben jene 8 Volt frei durchlaufen, so vermögen sie dank ihrer kinetischen Energie neutrale Quecksilberatome durch ihren Stoß zu ionisieren. Wir können darum sagen, daß längs des ganzen Lichtbogens die Geschwindigkeit der negativen Elektronionen 8 Volt nur in wenigen Einzelfällen übersteigt. Und wenn wir das erste

1) J. Stark, Ann. d. Phys. **12.** p. 673. 1903.

2) J. Stark, Physik. Zeitschr. **5.** p. 51. 1904. Handbuch der Physik, herausg. v. A. Winkelmann, Leipzig 1905. p. 499.

Digitized by Google

Linienspektrum des Quecksilbers einem bestimmten Träger zuordnen, so können wir vorstehende Resultate allgemein auch folgendermaßen formulieren.

Solange in einer Strompartie die Geschwindigkeit der meisten Elektronionen nicht über 8 Volt beträgt, kommt in Quecksilberdampf nur das erste Linienspektrum zur Emission und dessen Struktur sowie die Struktur seines Trägers ist unabhängig von der mittleren Temperatur, variabel mit dieser ist lediglich die relative Intensität der emittierten Wellenlängen.

Das erste Linienspektrum des Quecksilbers kommt auch, und zwar ohne weitere Linien — abgesehen von dem Bandenspektrum — in der positiven Lichtsäule des Glimmstromes vor, wie spektrophotographisch festgestellt wurde. Dies ist von vornherein zu erwarten. Die positive Lichtsäule des Glimmstromes ist ja prinzipiell dasselbe wie diejenige des Lichtbogens. Es ist in ihr lediglich die Stromdichte und damit auch die mittlere Temperatur geringer; dementsprechend ist hier $\lambda = 4959{,}7$ sehr schwach, relativ beträchtlich intensiv sind die Banden (§ 7).

Weiter wurde das *erste Linienspektrum* spektrographisch nachgewiesen in der *ersten Kathodenschicht*, deren Leuchten auf die Kanalstrahlen zurückgeführt wird. Ob aber hier neben dem ersten Linienspektrum noch neue Linien auftreten, konnte nicht festgestellt werden, da einerseits die Leuchtintensität der Schicht nur gering war, andererseits die Exposition nicht über 90 Minuten infolge von Gasentwickelung und von Zersetzung der Glaswand verlängert werden konnte (Versuch mit Influenzmaschine). Auch vom ersten Linienspektrum konnten in diesem Falle nur die intensiven Linien erhalten werden.

Endlich wurde das *erste Linienspektrum* an der *negativen Glimmschicht* des Glimmstromes erhalten. Und zwar konnten hier wieder sämtliche Linien gefunden werden, nur einige wenige, die schwächsten, wurden im Glimmlichtspektrum auch nach zweistündiger Exposition noch nicht sichtbar, und zwar diejenigen, welche erst bei hoher mittlerer Temperatur hervortreten. So war die Linie $\lambda = 4959{,}7$ nur sehr schwach auf den Platten angedeutet. Auch war die Intensität der langwelligen Linien verglichen mit derjenigen der kurzwelligen

Digitized by Google

groß, im Sinne einer niedrigen mittleren Temperatur. Hieraus ist bereits mit Sicherheit zu schließen, daß *in den untersuchten Fällen die mittlere Temperatur des Glimmlichtes kleiner war als diejenige in irgendeinem Querschnitt der untersuchten Lichtbögen.* Dies ging auch aus einem rohen Vergleich der Temperaturen der Gefäßwände in den zwei Fällen hervor. Auch ein roher Vergleich des Wattverbrauches auf 1 mm² des kathodischen Lichtbogenbüschels mit demjenigen an der Kathode des Glimmstromes ergibt dies. Sind nämlich Stromstärke, Kathodenfall und Querschnitt beim Lichtbogen bez. 3 Amp., 5 Volt, 4 mm², beim Glimmstrom bez. 0,05 Amp., 500 Volt, 314 mm², so ist der Wattverbrauch beim Lichtbogen rund 3,7, beim Glimmstrom rund 0,07 an der Kathodenoberfläche.

Daß das erste Linienspektrum des Quecksilbers auch in der negativen Glimmschicht des Glimmstromes auftritt, kann uns nach dem Obigen nicht überraschen. Denn hier bewegen sich neben sehr schnellen Elektronionen jedenfalls auch zahlreiche langsame Elektronionen, so auch Elektronionen von 8 Volt Geschwindigkeit[1]). Da dieser Geschwindigkeit nach den Beobachtungen am Lichtbogen das erste Linienspektrum und dessen Träger zugeordnet ist, so haben wir zu erwarten, daß auch in der negativen Glimmschicht des Glimmstromes im Quecksilberdampf Strahlungsträger vorkommen, welche das erste Linienspektrum des Quecksilbers emittieren. Dagegen kommt hier neben dem ersten Linienspektrum des Quecksilbers und neben Banden ein neues Linienspektrum vor.

§ 6. *Das zweite Linienspektrum des Quecksilbers.* — Als zweites Linienspektrum des Quecksilbers sei die Gesamtheit derjenigen Linien des Glimmlichtspektrums definiert, welche übrig bleiben, wenn aus diesem die Bandenlinien und die Linien des ersten Spektrums fortgenommen werden.

Das Auftreten des zweiten Linienspektrums des Quecksilbers kann seinen Grund nicht in einer Steigerung der mittleren Temperatur haben. Man kann nicht etwa annehmen, daß seine Linien zwar dem ersten Spektrum zugehören, aber erst bei größeren Amplituden der Emissions-

1) J. Stark, Ann. d. Phys. **13.** p. 384. 1904. Vgl. P. Lenard, Ann. d. Phys. **15.** p. 485. 1904.

Digitized by Google

zentren infolge gesteigerter Temperatur sichtbar werden. Denn wie wir eben festgestellt haben, ist die mittlere Temperatur der Glimmschicht sogar niedriger als im Lichtbogen und *gerade die wenig intensiven Wellenlängen des ersten Spektrums fehlen sogar im Glimmlichtspektrum.*

Die Ursache von dem Auftreten des zweiten Linienspektrums ist in den geänderten elektrischen Versuchsbedingungen zu suchen. Während im Lichtbogen und in der positiven Lichtsäule des Glimmstromes die Geschwindigkeit der negativen Elektronionen 8 Volt nicht viel übersteigen kann, besitzen in der negativen Glimmschicht diejenigen Elektronionen (primäre Kathodenstrahlen), welche von der Kathode kommen, eine Geschwindigkeit von mindestens 340 Volt. Soviel beträgt nämlich im Minimum der Kathodenfall [1]) des Glimmstromes in Quecksilberdampf an Quecksilber; ist er abnormal, so ist die Geschwindigkeit noch größer. In der negativen Schicht des Glimmstromes kommen also Geschwindigkeiten negativer Elektronionen vor, die mehr als 10 mal größer sind als die Geschwindigkeit, welcher das erste Linienspektrum des Quecksilbers zugeordnet ist.

Nun vermag bereits ein Elektronion von 8 Volt Geschwindigkeit von einem neutralen Quecksilberatom durch seinen Stoß ein Elektron abzutrennen. Diese Fähigkeit muß in gesteigertem Maße ein Elektronion von 340 Volt Geschwindigkeit besitzen. Ja bei dieser Geschwindigkeit ist noch eine weitere Möglichkeit gegeben. Zur Abtrennung eines einzigen Elektrons ist bereits ein bestimmter Energieaufwand notwendig, zur Abtrennung eines weiteren Elektrons von demselben Restatom ist, entgegen den elektrischen Kräften zwischen den zwei restierenden positiven Elementarquanten und dem abzutrennenden Elektron, offenbar noch ein weiterer Energieaufwand notwendig. Während darum negative Elektronionen bei 8 Volt Geschwindigkeit nur ein Elektron von einem neutralen Quecksilberatom abtrennen, mögen sie bei 340 Volt Geschwindigkeit von demselben Atom zwei oder mehr Elektronen abtrennen; im ersten Fall entsteht ein einwertiges, im zweiten Falle ein zwei- oder mehrwertiges positives Atomion.

1) E. Warburg, Wied. Ann. 40. p. 15. 1890.

Digitized by Google

Es ist anzunehmen, daß im Innern des einwertigen positiven Quecksilberions eine andere Kraftverteilung herrscht als im Innern des zweiwertigen Quecksilberions. Demgemäß wird das Spektrum der einwertigen Quecksilberionen eine andere Struktur besitzen als das Spektrum der zweiwertigen Quecksilberionen. Da wir nun das zweite Linienspektrum des einatomigen Quecksilberdampfes nicht durch Steigerung der Amplitude aus dem ersten Linienspektrum entwickeln und darum nicht beide Spektra dem neutralen Atom als Träger zuordnen können, da wir außerdem beobachten, daß das zweite Spektrum bei einer anderen Ordnung der Geschwindigkeit der ionisierenden Elektronionen auftritt, so liegt der Schluß nahe, daß *einerseits beide Linienspektra des Quecksilbers positiven Atomionen als Trägern zuzuschreiben sind und daß andererseits das erste Linienspektrum des Quecksilbers den einwertigen, das zweite den mehrwertigen Quecksilberionen zukommt.*

§ 7. *Die mutmaßlichen Träger der Linienspektra, Folgerungen über mehrfache Spektra.* — Den letzten Sätzen sind bereits hypothetische Elemente beigemischt. An sich mag ihr Wert gering sein, aber da der in ihnen liegende Gedanke als Arbeitshypothese die vorliegende Untersuchung veranlaßte und vielleicht zu weiteren experimentellen Arbeiten Anregung geben mag, so sei des Verfassers Hypothese über die Träger der mehrfachen Spektra eines Elementes hier kurz skizziert.

Bereits in seinem Buche „Die Elektrizität in Gasen“ (Leipzig 1902) hat der Verfasser die Hypothese ausgesprochen, daß das Linienspektrum eines Elementes seinen positiven Atomionen zuzuschreiben sei. Diese Hypothese hat er dann in der im Eingang erwähnten neueren Untersuchung durch die Annahme erweitert, daß das Bandenspektrum bei der Wiedervereinigung von positiven Ionen mit negativen Elektronen zu neutralen Atomen emittiert werde.

Dafür, daß den positiven Atomionen Linienspektra eigen sind, sprechen folgende Tatsachen. Wie der Verfasser zeigte, wird das Leuchten des Linienspektrums eines Gases ausgelöscht, wenn dieses durch ein starkes transversales elektrisches Feld in der Nähe einer Kathode geblasen wird; durch das elektrische Feld werden nämlich aus dem Gase die Elektrizitäts- und

Digitized by Google

gleichzeitig auch die Strahlungsträger fortgenommen.[1]) Führt man in die Mitte eines Glimmstromes in freier Luft Metallsalze ein, so werden, wie Riecke und der Verfasser[2]) zeigten, nach der Kathode positive Träger getrieben, welche das Linienspektrum des betreffenden Metalles emittieren, auch die Beobachtung Lenards[3]) gehört hierher, daß in salzhaltigen Flammen die Träger des Linienspektrums des Metalles nach der Kathode zu abgelenkt werden. Eine dritte Erscheinung, welche für die obige Hypothese spricht, ist das Auftreten eines zweiten Linienspektrums bei gesteigerter Geschwindigkeit der ionisierenden negativen Elektronionen.

Aus der Hypothese, daß die Linienspektra den positiven Atomionen eigen sind, folgt zwanglos die spezielle Annahme, daß *ein chemisches Element, welches mehrere Valenzstufen besitzt, entsprechend viele Linienspektra haben kann, die strukturell voneinander verschieden sind.* In der Tat ist Quecksilber, das nach den obigen Darlegungen spektralanalytisch ein- oder mehrwertig auftreten kann, in einer Reihe von Verbindungen einwertig (Merkurosalze), in einer anderen Reihe zweiwertig (Merkurisalze); und analog liefert es in elektrolytischer Lösung einwertige und zweiwertige Ionen.

An die Hypothese über die Träger der Linienspektra gliedert sich organisch die Hypothese über die Träger der Bandenspektra. Die Wiedervereinigung von positiven Atomionen mit negativen Elektronionen haben wir als die einfachste chemische Reaktion zu betrachten und schon früher[4]) hat der Verfasser darauf hingewiesen, daß hierbei eine große Energiemenge frei wird; daß hierbei auch Licht, und zwar das Bandenspektrum emittiert wird, hat nichts Befremdliches. Ferner versteht man unter den gegebenen Gesichtspunkten ohne weiteres, daß Linien- und Bandenspektrum notwendigerweise immer gleichzeitig nebeneinander vorkommen; denn wo positive und negative Ionen sind, findet immer Wiedervereinigung statt. Ferner läßt sich, wie bereits[5]) geschehen ist und an anderer

1) J. Stark, Ann. d. Phys. **14.** p. 529. 1904.
2) E. Riecke u. J. Stark, Phys. Ztschr. **5.** p. 537. 1904.
3) P. Lenard, Ann. d. Phys. **9.** p. 642. 1902.
4) J. Stark, Die Elektrizität in Gasen. p. 34. Leipzig 1902.
5) J. Stark, Ann. d. Phys. **14.** p. 517. 1904.

Digitized by Google

Stelle noch näher ausgeführt werden wird, leicht verstehen, warum die relative Intensität des Linienspektrums mit steigender mittlerer Temperatur zunimmt, während die relative Intensität des Bandenspektrums abnimmt.

Endlich ergibt sich aus dem vorhergehenden zwanglos noch folgende Konsequenz. Kommt das Bandenspektrum bei Wiederanlagerung eines negativen Elektrons an ein positives Ion zustande, *und sind bei den Ionen eines Elementes mehrere Wertigkeits- oder Dissoziationsstufen vorhanden, so werden dem Elemente auch mehrere Bandenspektra*[1]) *verschiedener Struktur eigen sein*, von denen je eines zur Emission kommt bei der Rückbildung einer höheren zu einer tieferen Dissoziationsstufe. So mag Quecksilber beim Übergang seiner zweiwertigen Ionen in einwertige ein Bandenspektrum emittieren und ein anderes Bandenspektrum beim Übergang seiner einwertigen Ionen in neutrale Quecksilberatome.

§ 8. *Struktureller Unterschied zwischen den Spektren verschiedener Teile des Glimmstromes und zwischen Bogen- und Funkenspektren.* — Wie bereits ziemlich viele Autoren festgestellt haben, zeigen bei einer Reihe von Elementen verschiedene Teile des Glimmstromes, vor allem die positive Lichtsäule und die negative Glimmschicht verschiedenartige Spektra, sowohl hinsichtlich der relativen Intensität als der Anzahl der Linien. Für Quecksilberdampf hat die vorliegende Untersuchung das gleiche Resultat ergeben. Ferner ist es eine wohlbekannte Tatsache, daß das Funkenspektrum eines Elementes im allgemeinen viel mehr Linien und dazu eine andere Intensitätsverteilung besitzt als das Bogenspektrum desselben Elementes.

In der bereits mehrfach erwähnten Untersuchung „Über die Entstehung der elektrischen Gasspektra“ hat der Verfasser dargelegt, daß die *Unterschiede in der Intensitätsverteilung* der Spektra verschiedener Stromformen oder Teile desselben Stromes sich erklären lassen aus den Unterschieden in der Geschwindigkeitsverteilung der Gasteilchen (elektrischen Temperatur). Er hat damit nicht die *strukturellen* Unterschiede gemeint, sondern l. c. p. 517 ausdrücklich betont, daß seine

1) H. Kayser, Handbuch d. Spektroskopie 2. p. 229. Leipzig 1902.

Digitized by Google

Ausführungen über die Intensitätsverteilung auf die einzelnen Spektra (Linien-, Banden- und kontinuierliches Spektrum) bezogen werden müssen. Nach den obigen Ausführungen über mehrfache Spektra desselben Elementes sei nunmehr zur Ergänzung der früheren Ausführungen der Versuch gemacht, die strukturellen Unterschiede der Spektra zu erklären, welche verschiedene Teile derselben Strömung oder verschiedene Stromarten (Lichtbogen, Glimmstrom) zur Emission bringen.

Wie schon dargelegt wurde, ist die Geschwindigkeit der negativen Elektronionen in der negativen Glimmschicht des Glimmstromes von einer höheren Ordnung als in der positiven Lichtsäule. Infolgedessen mag dort neben der in der Lichtsäule statthabenden Dissoziation noch eine Dissoziation höherer Ordnung auftreten; es mögen in der Glimmschicht neben dem Linien- und dem zugehörigen Bandenspektrum der positiven Lichtsäule noch neue Linien- samt den zugehörigen Bandenspektren auftreten. Neben der verschiedenen Intensitätsverteilung infolge verschiedener Temperatur wird dann auch dieser strukturelle Unterschied der Spektren eine verschiedene Gesamtfärbung der beiden Strompartien bedingen.

Das Vorstehende gilt für den stationären Glimmstrom von konstanter Stärke. Erzeugt man ihn mit dem Induktorium oder Transformator, so scheinen die strukturellen Unterschiede zwischen den Spektren der Glimmschicht und der Lichtsäule zu verschwinden, die „negativen Pollinien und -banden“ scheinen nun auch in der Lichtsäule oder in allen Teilen der Stromröhre aufzutreten. Dies erklärt sich indes, wie bereits von Lewis[1]) erkannt wurde, daraus, daß bei schneller Variation des elektrischen Feldes die Gefäßwände abwechselnd kathodisch geladen und entladen und so für kurze Zeit zu einer Kathode werden; infolgedessen tritt das negative Glimmlicht für kurze Zeit in allen Teilen der Strombahn auf und eine räumliche Trennung der Emission verschiedener Strompartien ist nicht mehr möglich. Dieser Umstand erklärt, warum Eder u. Valenta ebenfalls das zweite Linienspektrum des Quecksilbers neben dem ersten erhielten, obwohl sie nicht mit Absicht die Emission des negativen Glimmlichtes analysierten, sondern lediglich auf die Strom-

1) P. Lewis, Astrophys. Journ. 17. p. 258. 1903.

Digitized by Google

kapillare ihren Spektrographen richteten. Sie ließen ja durch die Kapillare Flaschenfunken schlagen, während der Verfasser konstanten Glimmstrom anwendete. Und der Unterschied der relativen Intensitäten in den beiderseitigen Angaben erklärt sich aus dem Unterschied der mittleren Temperaturen in den zwei Versuchsanordnungen.

Um die strukturellen Unterschiede zwischen den Bogen- und Funkenspektren zu verstehen, hat man sich an die Konstitution des elektrischen Funkens zu erinnern. Wie der Verfasser dargelegt hat,[1]) ist ein Funke immer zunächst ein kurz dauernder Glimmstrom mit negativer Glimmschicht und positiver Lichtsäule; bei genügender Stromstärke vermag sich dann der Glimmstrom in einen kurz dauernden Lichtbogen zu verwandeln. In dem stationär brennenden Lichtbogen ist längs der ganzen Strombahn die Geschwindigkeit der negativen Elektronionen relativ klein. Im Funken ist indes immer eine, wenn auch kurzdauernde Glimmstromphase da mit negativer Glimmschicht und großen Elektronengeschwindigkeiten. Im Funken ist darum während der Glimmstromphase die Möglichkeit zu Dissoziationen höherer Ordnung oder zur Bildung von positiven Ionen größerer Valenzzahl gegeben; und geschieht dies, so zeigt das Spektrum des Funkens nicht bloß eine andere Intensitätsverteilung, sondern auch eine andere Struktur als das Spektrum des Lichtbogens. Dies ist um so mehr der Fall, je mehr im Funken die Glimmstromphase gegen die Lichtbogenphase überwiegt. Dies wird beispielsweise durch Einschaltung von Selbstinduktion bewirkt; hieraus erklärt sich der Einfluß der Selbstinduktion auf die Struktur der Spektren; der Einfluß auf die Intensitätsverteilung ist schon früher besprochen worden.

Hrn. Prof. Riecke sei auch an dieser Stelle für die Förderung Dank gesagt, welche er der vorstehenden Untersuchung hat zuteil werden lassen.

Göttingen, Januar 1905.

1) J. Stark, Ann. d. Phys. 12. p. 712. 1903.

(Eingegangen 23. Januar 1905.)

Digitized by Google

4. *Zur Elektrodynamik in bewegten Medien; von R. Gans.*

Die elektromagnetischen und optischen Erscheinungen in bewegten Medien lassen sich durch die Lorentzsche Theorie[1]) und durch die Cohnsche Theorie[2]) darstellen; doch sind die Cohnschen Gleichungen für beliebige Geschwindigkeiten w der betreffenden Körper auf den Umfang beschränkt, in welchem die Maxwellschen Gleichungen für ruhende Körper Geltung haben, d. h. sie sind beschränkt auf die Optik *einer* Wellenlänge; Dispersion, Absorption, Zirkularpolarisation sind von der Behandlung ausgeschlossen.

Diese Tatsache ist gegenüber der Lorentzschen Theorie ein Mißstand, denn manche Versuche, auf die uns die Lorentzsche Theorie eine mehr oder weniger sichere Antwort gibt, sind im bisherigen Rahmen der Cohnschen Theorie überhaupt nicht diskutabel, so z. B. der Klinkerfuessche Versuch[3]) (wiederholt von Haga[4])), ob die Absorptionslinien des Na-Dampfes durch die Erdbewegung verschoben werden; ferner der Mascartsche Versuch[5]) (wiederholt von Lord Rayleigh[6])) über den Einfluß der Erdbewegung auf die Drehung der Polarisationsebene; schließlich die Korrektion am Fresnelschen Mitführungskoeffizienten infolge des Dopplerschen Phänomens.[7])

Im ersten Abschnitt soll eine Erweiterung der Cohnschen Theorie gegeben werden, so daß sie auch diese Erscheinungen der Optik umfaßt; der zweite Abschnitt löst das Problem des sich mit konstanter Geschwindigkeit geradlinig bewegenden Elektrons.

1) H. A. Lorentz, Math. Encycl. 5, 2. p. 14.
2) E. Cohn, Gött. Nachr. 1901. Heft 1; Ann. d. Phys. 7. p. 29. 1902.
3) W. Klinkerfues, Gött. Nachr. p. 226. 1870.
4) H. Haga, Arch. néerl. (2) 6. p. 765. 1901.
5) J. Mascart, Ann. de l'école normale (2) 1. p. 210. 1872.
6) Lord Rayleigh, Phil. Mag. (6) 4. p. 215. 1902.
7) Vgl. H. A. Lorentz, „Versuch etc." p. 100. Leiden 1895.

Digitized by Google

Einige Vektorbeziehungen, die im folgenden gebraucht werden, mögen vorangestellt werden:

Bedeuten $\mathfrak{A}$ und $\mathfrak{B}$ beliebige Vektoren, U einen beliebigen Skalar, so gilt

a) $(\mathfrak{A}\,[\mathfrak{A}\,\mathfrak{B}]) = 0$,

b) $\operatorname{rot}\operatorname{rot}\mathfrak{A} = \operatorname{grad}\operatorname{div}\mathfrak{A} - \Delta\mathfrak{A}$,

c) $\operatorname{rot}\operatorname{grad} U = 0$,

d) $\operatorname{div}\operatorname{grad} U = \Delta U$,

e) $\operatorname{div}[\mathfrak{A}\,\mathfrak{B}] = (\mathfrak{B}, \operatorname{rot}\mathfrak{A}) - (\mathfrak{A}, \operatorname{rot}\mathfrak{B})$,

f) $\operatorname{rot}[\mathfrak{A}\,\mathfrak{B}] = \mathfrak{A}\operatorname{div}\mathfrak{B} - \mathfrak{B}\operatorname{div}\mathfrak{A} + (\mathfrak{B}\operatorname{grad})\mathfrak{A} - (\mathfrak{A}\operatorname{grad})\mathfrak{B}$,

g) $$\frac{d}{dt}\int_\sigma \mathfrak{A}_n\, d\sigma = \int_\sigma d\sigma \left\{ \frac{\partial \mathfrak{A}_n}{dt} + \operatorname{div}\mathfrak{A}\,.\,\mathfrak{w}_n - \operatorname{rot}_n[\mathfrak{w}, \mathfrak{A}] \right\}.$$

In g) bedeutet σ eine beliebige Fläche, $\mathfrak{w}$ die Geschwindigkeit der Materie, d/dt (bez. $\partial/\partial t$) Differentiation nach der Zeit mit Bezug auf einen festgehaltenen materiellen Punkt (bez. Raumpunkt).

I. Abschnitt. Optische Erscheinungen.

1. Gegenüberstellung der Lorentzschen und der Cohnschen Theorie.

Vor kurzem habe ich[1]) eine Ableitung der Cohnschen Gleichungen auf Grund von elektronentheoretischen Vorstellungen gegeben, welche vom Standpunkte ruhenden Äthers aus die prinzipielle Gleichwertigkeit der Lorentzschen und der Cohnschen Theorie zeigt. Ich möchte, um besser verstanden zu werden, ganz kurz die am angegebenen Orte ausführlicher gebrachte Ableitung skizzieren.

Bedeuten $\mathfrak{E}$ und $\mathfrak{H}$ elektrische bez. magnetische Feldstärke, σ eine beliebige Fläche mit der Randkurve s, so ist die Arbeit, welche die magnetische Kraft leistet, wenn ein magnetischer Einheitspol auf s um σ herumgeführt wird, $\int_s \mathfrak{H}\, ds$. Nach dem Biot-Savartschen Gesetz ist diese Arbeit proportional der in der Zeiteinheit durch σ geflossenen Elektrizitätsmenge, d. h., wenn wir mit ϱ die Raumdichte der Elektrizität, mit u ihre Geschwindigkeit bezeichnen, der Größe $\int_\sigma \varrho\, u_n\, d\sigma$.

---

1) R. Gans, Verhandl. d. Heidelberger naturhist.-med. Vereins N. F. 8. p. 208. 1904.

Digitized by Google

n bedeutet die Normalenrichtung auf σ. Dann ist

$$c \int_s \mathfrak{H} \, ds = \int_\sigma \varrho \, u_n \, d\sigma . \tag{1}$$

c ist die Lichtgeschwindigkeit im Vakuum. Aus dieser Gleichung leiten wir sowohl die erste Lorentzsche wie die erste Cohnsche Gleichung ab.

Im Leiter sind die Elektronen frei beweglich, sie besitzen keine Gleichgewichtslage, sie erleiden aber bei der Bewegung eine Reibung, so daß ihre Geschwindigkeit proportional der auf sie wirkenden Kraft gesetzt werden kann. Die Polarisationselektronen im Dielektrikum sind an eine Gleichgewichtslage gebunden; die quasielastische Kraft, welche die aus der Gleichgewichtslage verschobenen Elektronen in die Gleichgewichtslage zurückzubringen sucht, ist proportional der Elongation aus der Gleichgewichtslage. Der Äther unterscheidet sich nicht wesentlich von anderen Dielektrizis; er ist überall vorhanden und hat keine Geschwindigkeit.

Nach Lorentz liegen s und σ *im Äther* fest; $\mathfrak{E}$ und $\mathfrak{H}$ bedeuten elektrische und magnetische Feldstärken im Äther, d. h. $\mathfrak{E}$ ist die Kraft auf eine im Äther ruhende Elektrizitätsmenge 1; u ist die Geschwindigkeit relativ zum Äther.

Sind N positive Ätherelektronen mit der Ladung e in jeder Volumheit des Äthers vorhanden, so ist die in der Zeiteinheit durch σ hindurchgeströmte positive Elektrizitätsmenge $eN\,\partial \mathfrak{l}_n/\partial t$, wenn $\mathfrak{l}$ die Verschiebung aus der Gleichgewichtslage bedeutet. Nun ist aber

$$d\mathfrak{l} = \alpha e \, d\mathfrak{E},$$

wo α eine Konstante ist, also ist der Strom der Ätherelektronen:

$$\int \sum \alpha e^2 N \frac{\partial \mathfrak{E}_n}{\partial t} \, d\sigma .$$

Das Summenzeichen bedeutet, daß über positive und negative Elektronen summiert werden muß.

Für den Äther setzen wir

$$\sum e^2 N \alpha = 1 .$$

Digitized by Google

Infolge der Elektronen in der Materie kommt noch ein Bestandteil $\int \varrho\, u_n\, d\sigma$ hinzu, als gilt die Gleichung

$$c \int_s \mathfrak{H}\, d\mathfrak{s} = \int \frac{\partial \mathfrak{E}_n}{\partial t}\, d\sigma + \int \varrho\, u_n\, d\sigma. \tag{2}$$

Als Analogon schreiben wir die zweite Lorentzsche Gleichung einfach hin.

$$-c \int_s \mathfrak{E}\, d\mathfrak{s} = \int \frac{\partial \mathfrak{H}_n}{\partial t}\, d\sigma. \tag{3}$$

Mit Hilfe von g) wird aus (2) für eine substantielle Fläche σ:

$$c \int_s \left\{ \mathfrak{H} - \left[\frac{\mathfrak{w}}{c}, \mathfrak{E} \right] \right\} d\mathfrak{s} = \frac{d}{dt} \int \mathfrak{E}_n\, d\sigma + \int \varrho\, \mathfrak{v}_n\, d\sigma, \tag{4}$$

wo $\mathfrak{v} = \mathfrak{u} - \mathfrak{w}$ die Relativgeschwindigkeit der Materieelektronen gegen die in der Materie festliegende Fläche σ bedeutet.

Nach Lorentz ist nun die Kraft auf eine mit der Geschwindigkeit $\mathfrak{w}$ bewegte Elektrizitätsmenge 1

$$\mathfrak{E}' = \mathfrak{E} + \left[\frac{\mathfrak{w}}{c} \mathfrak{H} \right]; \tag{5}$$

ebenso gilt

$$\mathfrak{H}' = \mathfrak{H} - \left[\frac{\mathfrak{w}}{c} \mathfrak{E} \right]. \tag{6}$$

In (4) setzt sich $\int \varrho\, \mathfrak{v}_n\, d\sigma$ aus zwei Bestandteilen zusammen: erstens dem Leitungsstrom $\int \lambda\, \mathfrak{E}'_n\, d\sigma$ (λ Leitfähigkeit) und zweitens dem Verschiebungsstrom. Dieser ist aber, da

$$d\mathfrak{l} = \alpha\, e\, d\mathfrak{E}'$$

ist,

$$\int \sum \alpha\, e^2\, N \frac{d\mathfrak{E}'_n}{dt}\, d\sigma.$$

Das gerade d/dt ist gewählt, da es sich um die Verschiebung relativ zur Materie handelt. Für die Materie ist, wenn ε die Dielektrizitätskonstante ist,

$$\sum \alpha\, e^2\, N = \varepsilon - 1.$$

Also wird aus (4)

$$c \int \mathfrak{H}'\, d\mathfrak{s} = \frac{d}{dt} \int \mathfrak{D}_n\, d\sigma + \int \mathfrak{J}_n\, d\sigma. \tag{7}$$

Digitized by Google

$\mathfrak{D}$ ist die elektrische Erregung:

$$\mathfrak{D} = \mathfrak{E} + (\varepsilon - 1)\mathfrak{E}'.$$

$\mathfrak{J}$ ist der Leitungsstrom:

$$\mathfrak{J} = \lambda \mathfrak{E}'.$$

Ebenso gilt

$$-c\int \mathfrak{E}' d\mathfrak{s} = \frac{d}{dt}\int \mathfrak{B}_n d\sigma. \tag{8}$$

$\mathfrak{B}$ ist die magnetische Erregung:

$$\mathfrak{B} = \mathfrak{H}.^{1})$$

Die Cohnsche Theorie unterscheidet sich dadurch von der Lorentzschen, daß bei Cohn in (1) s und σ *in der Materie* ruhen, daß ferner $\mathfrak{E}$ und $\mathfrak{H}$ die Kräfte auf die relativ zur Materie ruhende elektrische bez. magnetische Menge 1 sind, und daß $\mathfrak{u} = \mathfrak{v}$ die Relativgeschwindigkeit gegen die Materie bedeutet. Dann folgt als Kraft auf die im Äther ruhende Elektrizitätsmenge 1, die sich gegen die Materie mit der Geschwindigkeit $-\mathfrak{w}$ bewegt,

$$\mathfrak{E}_0 = \mathfrak{E} - \left[\frac{\mathfrak{w}}{c}\mathfrak{H}\right]. \tag{9}$$

Ebenso ist

$$\mathfrak{H}_0 = \mathfrak{H} + \left[\frac{\mathfrak{w}}{c}\mathfrak{E}\right]. \tag{10}$$

(9) und (10) entsprechen (5) und (6).

$\int \varrho \mathfrak{v}_n d\sigma$ setzt sich aus zwei Bestandteilen im Dielektrikum zusammen. Für den Äther ist es

$$\int \sum c^2 N\alpha \frac{d\mathfrak{E}_n^0}{dt} d\sigma, \text{ wo } \sum e^2 N\alpha = 1 \text{ ist.}$$

Für die Materie ist es

$$\int \sum c^2 N\alpha \frac{d\mathfrak{E}_n}{dt} d\sigma, \text{ wo } \sum e^2 N\alpha = \varepsilon - 1 \text{ ist.}$$

Ferner ist $\int \mathfrak{J}_n d\sigma = \int \lambda \mathfrak{E}_n d\sigma$ der Leitungsstrom, also folgt für eine substantielle Fläche σ

$$c\int \mathfrak{H} d\mathfrak{s} = \frac{d}{dt}\int \mathfrak{D}_n d\sigma + \int \mathfrak{J}_n d\sigma; \tag{11}$$

1) Wir beschränken uns auf den Fall $\mu = 1$.

Digitized by Google

ebenso

$$-c\int \mathfrak{E}\,ds = \frac{d}{dt}\int \mathfrak{B}_n\,d\sigma, \tag{12}$$

wo

$$\mathfrak{D} = \mathfrak{E}_0 + (\varepsilon - 1)\mathfrak{E}, \tag{13}$$

$$\mathfrak{B} = \mathfrak{H}_0 + \mathfrak{M}. \tag{14}$$

$\mathfrak{M}$ bedeutet eine eventuell vorhandene Magnetisierung (Ampèresche Molekularströme).

Fassen wir in (11) den Verschiebungsstrom der Materieelektronen als Konvektionsstrom auf, so folgt

$$c\int \mathfrak{H}\,d\sigma = \frac{d}{dt}\int \mathfrak{E}_{0n}\,d\sigma + \int \varrho\,\mathfrak{v}_n\,d\sigma. \tag{11'}$$

2. Dispersion und Absorption.

Wir wollen nun die Dispersion für bewegte Medien auf Grund der vorstehenden Theorie in genau derselben Weise behandeln, wie Drude[1]) zunächst für ruhende Körper, dann aber auch für bewegte Medien im Sinne der Lorentzschen Theorie die Maxwellschen Gleichungen erweitert hat. Die folgenden Betrachtungen sind ganz analog den Drudeschen (l. c.).

Die Gleichungen (9) bis (14) sind unsere Grundlage; anstatt (11) benutzen wir (11').

Ein Polarisationselektron habe die Ladung e, die Masse m, die Beweglichkeit u, die Ablenkung aus der Gleichgewichtslage sei $\mathfrak{l}$, die Direktionskraft, mit der das Elektron in diese zurückgezogen wird, sei α. Dann gilt die Bewegungsgleichung[2])

$$m\frac{d^2\mathfrak{l}}{dt^2} + \frac{1}{u}\frac{d\mathfrak{l}}{dt} + \alpha\mathfrak{l} = e\mathfrak{E}. \tag{15}$$

Auch hier ist absichtlich das gerade d bei den Differentiationen nach der Zeit geschrieben, weil es sich um die relative Bewegung der Elektronen zur Materie handelt.

Die Masse m ist eine Konstante, und nicht von der Geschwindigkeit $\mathfrak{w}$ der Materie abhängig; denn das Feld wird durch eine gemeinsame Translationsgeschwindigkeit nach Cohn nicht geändert.[3])

---

1) P. Drude, Lehrbuch der Optik p. 352—441. Leipzig 1900.
2) Vgl. P. Drude, l. c. p. 353.
3) Vgl. E. Cohn, l. c. § 4a).

Digitized by Google

Die Feldstärke $\mathfrak{E}$ sei rein periodisch, dann wird auch $\mathfrak{l}$ dieselbe Periode bekommen; nennen wir die relative Periode von $\mathfrak{E}$ und $\mathfrak{l}$ (d. h. die Periode für einen mitbewegten Beobachter) $T' = 2\pi\tau'$, so werden $\mathfrak{E}$ und $\mathfrak{l}$ proportional $e^{t/\tau'}$ sein.

Es ist also

$$\frac{d\mathfrak{l}}{dt} = \frac{i}{\tau'}\mathfrak{l}, \quad \frac{d^2\mathfrak{l}}{dt^2} = -\frac{1}{\tau'^2}\mathfrak{l}. \tag{16}$$

Wie sich leicht ableiten läßt, steht die absolute Periode T, (d. h. die Periode für den im Äther ruhend gedachten Beobachter) zur relativen Periode T' in der Beziehung

$$\frac{T'}{T} = 1 + \frac{\mathfrak{w}_n}{\omega}, \tag{17}$$

wo $\mathfrak{w}_n$ die Körpergeschwindigkeit in Richtung der Wellennormalen und ω die Strahlgeschwindigkeit bedeutet. Wir verzichten auf die Ableitung des in (17) ausgedrückten Dopplerschen Phänomens, da dies genau analog von Drude[1]) gewonnen ist.

Substitution von (16) in (15) ergibt

$$\mathfrak{l} = \frac{e}{-\frac{m}{\tau'^2} + \frac{i}{u\tau'} + \alpha}\mathfrak{E}, \tag{18}$$

also

$$\mathfrak{v} = \frac{d\mathfrak{l}}{dt} = \frac{e}{-\frac{m}{\tau'^2} + \frac{i}{u\tau'} + \alpha}\frac{d\mathfrak{E}}{dt}. \tag{19}$$

$\varrho\mathfrak{v} = \sum eN\mathfrak{v}$ ist also zu bilden und in (11′) einzusetzen; wir erhalten

$$c\int \mathfrak{H}\,d\mathfrak{s} = \frac{d}{dt}\int \mathfrak{E}_{0n}\,d\sigma + \frac{d}{dt}\int \sum \frac{e^2N}{-\frac{m}{\tau'^2} + \frac{i}{u\tau'} + \alpha}\mathfrak{E}_n\,d\sigma. \tag{20}$$

Setzen wir die komplexe Größe

$$\sum \frac{e^2N}{-\frac{m}{\tau'^2} + \frac{i}{u\tau'} + \alpha} = \varepsilon' - 1, \tag{21}$$

1) P. Drude, l. c. p. 422.

Digitized by Google

so bekommt (20) die Form

$$c\int \mathfrak{H}\, d\mathfrak{s} = \frac{d}{dt}\int \mathfrak{D}_n\, d\sigma, \tag{22}$$

wo

$$\mathfrak{D} = \mathfrak{E}_0 + (\varepsilon' - 1)\,\mathfrak{E} \tag{23}$$

ist.

(22) und (23) haben genau die Form wie bei Cohn, nur ist $\varepsilon' - 1$ komplex und von der Schwingungsdauer abhängig. Es muß also Dispersion und Absorption stattfinden.[1])

Um den Einfluß der Erdbewegung zu übersehen, führen wir die Ortszeit t' ein durch die Gleichung

$$t' = t - \frac{\mathfrak{w}\,\mathfrak{r}}{c^2}, \tag{24}$$

wo $\mathfrak{w}$ die konstante Erdgeschwindigkeit, $\mathfrak{r}$ den Vektor mit den Komponenten x, y, z bedeutet. Dann wird

$$\frac{d\,\mathfrak{A}}{dt} = \frac{d\,\mathfrak{A}}{dt'} \quad \text{und} \quad \operatorname{rot}\mathfrak{A} = \operatorname{rot}'\mathfrak{A} - \frac{1}{c^2}\frac{d}{dt'}[\mathfrak{w}\,\mathfrak{A}]. \tag{25}$$

Hier bedeutet der Strich am Rotationszeichen, daß bei den räumlichen Differentiationen t' konstant bleiben soll und nicht t.

Schreiben wir (22) und (12) in der Differentialform, so lauten sie

$$c\operatorname{rot}\mathfrak{H} = \frac{d\,\mathfrak{E}_0}{dt} + (\varepsilon' - 1)\frac{d\,\mathfrak{E}}{dt}, \tag{26}$$

$$-c\operatorname{rot}\mathfrak{E} = \frac{d\,\mathfrak{H}_0}{dt} + \frac{d\,\mathfrak{M}}{dt}. \tag{27}$$

Wegen (25) folgt mit Berücksichtigung von (9) und (10)

$$c\operatorname{rot}'\mathfrak{H} = \frac{d}{dt'}\varepsilon'\,\mathfrak{E}, \tag{28}$$

$$-c\operatorname{rot}'\mathfrak{E} = \frac{d}{dt'}(\mathfrak{H} + \mathfrak{M}). \tag{29}$$

(28) und (29) gelten in Strenge für das bewegte System, sie haben genau die Form der Maxwellschen Gleichungen für ruhende Medien in der Drudeschen Erweiterung.

Es folgt also in Strenge:

Die Erdbewegung beeinflußt die Dispersions- und Absorptionserscheinungen nicht.

---

1) Vgl. P. Drude, l. c. p. 357.

Digitized by Google

Mit diesem Resultat steht der von Haga wiederholte Klinkerfuessche Absorptionsversuch in Einklang.

Aus (12) und (22) können wir genau wie Cohn[1]) den Fresnelschen Mitführungskoeffizienten ableiten; dieser hängt von ε' ab. Sind wir weit von einer Eigenperiode der Elektronen entfernt, so ist $\sqrt{\varepsilon'} = n$ der Brechungsexponent des Mediums für die relative Periode T'. Infolge des Dopplerschen Phänomens ist aber T' von T verschieden. Es folgt also genau wie bei Lorentz[2]) die Korrektion am Fresnelschen Mitführungskoeffizienten im Falle dispergierender Medien.

3. Zirkularpolarisation.

Um die Drehung der Polarisationsebene bei natürlich aktiven Medien mit in den Kreis der Betrachtungen ziehen zu können, muß man sich vorstellen, daß bei den hierher gehörenden Stoffen das Molekül eine schraubenförmige Struktur hat; d. h.: wird infolge der elektrischen Kräfte ein Elektron um die Strecke $\mathfrak{l}$ aus seiner Gleichgewichtslage verschoben, so soll damit zwangsweise eine kreisförmige Bewegung eines oder mehrerer Elektronen verbunden sein, und zwar soll die Kreisebene die Strecke $\mathfrak{l}$ zur Achse haben. Die Verschiebung $\mathfrak{l}$ soll ferner proportional dem Rotationswinkel um $\mathfrak{l}$ sein.[3])

Ein solcher Kreisstrom ist äquivalent einer Magnetisierung, und zwar ist die Strömung

$$\mathfrak{J} = c \operatorname{rot} \mathfrak{M}. \tag{30}$$

[4])

Wegen der obigen Festsetzungen ist nun aber die Magnetisierung dem Verschiebungsstrom $d\mathfrak{E}/dt$ proportional, es gilt also

$$\mathfrak{M} = \mathfrak{j} \frac{d\mathfrak{E}}{dt} = \mathfrak{j} \frac{d\mathfrak{E}}{dt'}. \tag{31}$$

Substituieren wir (31) in (29) und setzen

$$\mathfrak{H} + \mathfrak{M} = \mathfrak{B}', \tag{32}$$

1) E. Cohn, l. c. Gleichung (21).

2) H. A. Lorentz, „Versuch etc." p. 100. Leiden 1895.

3) Vgl. H. A. Lorentz, ibid. p. 81.

4) Vgl. z. B. E. Cohn, Elektromag. Feld. p. 299. Leipzig 1900 oder H. A. Lorentz, Math. Encycl. 5, 2. p. 207. Leipzig 1904.

Digitized by Google

so gehen (28) und (29) über in

$$c\,\mathrm{rot}'\left(\mathfrak{B}' - \mathfrak{j}\frac{d\mathfrak{E}}{dt'}\right) = \frac{d}{dt'}\varepsilon'\mathfrak{E}, \tag{33}$$

$$-c\,\mathrm{rot}'\,\mathfrak{E} = \frac{d\mathfrak{B}'}{dt'}. \tag{34}$$

(33) und (34) haben aber genau die Form, wie die entsprechenden Gleichungen bei Drude[1]) für ruhende Medien.

Es ergibt sich: *kein Einfluß der Erdbewegung auf die Strahlung in isotropen, natürlich aktiven Medien.* Gerade so gut hätten wir auch kristallinische Medien behandeln können, doch haben wir uns der Einfachheit halber auf isotrope Medien beschränkt. Trotzdem wollen wir, wie auch Lorentz das getan hat, unser Resultat auf die Drehung der Polarisationsebene im Quarz anwenden; dann folgt:

Die Cohnsche Theorie in obiger Erweiterung ist in Übereinstimmung mit den Versuchen von Mascart, die von Lord Rayleigh mit größerer Genauigkeit wiederholt sind.

Lorentz hat auch die Drehung der Polarisationsebene in isotropen Medien behandelt, doch erhält er kein sicheres Resultat. Denn es treten bei ihm[2]) zwei Terme erster Ordnung in $|\mathfrak{w}|/c$ infolge der Erdbewegung auf, deren Koeffizienten in keiner angebbaren Beziehung zueinander stehen. Die Möglichkeit, daß diese beiden Glieder sich gegenseitig aufheben, ist zwar vorhanden, aber nicht sichergestellt, da man über den Molekularmechanismus nichts ganz Bestimmtes aussagen kann. In einer späteren Arbeit[3]) kommt Lorentz noch einmal auf diese Frage zurück und gibt die Beziehung zwischen der elektrischen Erregung und der elektrischen Kraft in bewegten Medien an, aus welcher folgen würde, daß die Erdbewegung die Drehung der Polarisationsebene nicht beeinflußt. Er gibt aber zu, daß der von ihm angenommene Mechanismus nicht der einzig mögliche ist.

1) P. Drude, l. c. p. 371.
2) H. A. Lorentz, „Versuch etc." p. 118.
3) H. A. Lorentz, Amsterdam Akad. v. Wet. **10**. p. 793. 1902.

Digitized by Google

II. Abschnitt. Dynamik des Elektrons.

Planck[1]) wies anläßlich der Karlsbader Naturforscherversammlung darauf hin, daß die Abrahamschen Formeln über die Dynamik des Elektrons durchaus auf den Lorentzschen Gleichungen fußen, und stellte die Frage, wie die Berechnung sich gestalten würde, falls man von den Cohnschen Grundgleichungen ausginge.

Im folgenden soll das Problem eines mit konstanter Geschwindigkeit geradlinig fliegenden Elektrons behandelt werden. Es wird sich zeigen, daß wir das Feld und die Energie berechnen können, woraus sich sofort die longitudinale Masse für den Fall quasistationärer Bewegung ergibt. Die transversale Masse erhalten wir so jedoch nicht. Das liegt daran, daß in der Cohnschen Theorie keine elektromagnetische Bewegungsgröße existiert. Um auch die transversale Masse zu erhalten, müßte man z. B. das Problem des sich auf einem Kreise bewegenden Elektrons behandeln.

1. Formulierung des Problems.

Unter einem Elektron stellen wir uns eine nichtleitende Kugel vor von der Dielektrizitätskonstante und Permeabilität des Äthers. Es ist also $\varepsilon = 1$, $\mu = 1$. Diese Kugel sei mit gleichförmiger Raumdichte ϱ geladen und außerdem noch mit der gleichförmigen Oberflächendichte ϱ_σ. Setzen wir dann entweder $\varrho_\sigma = 0$ oder $\varrho = 0$, so ergeben sich die von Abraham behandelten Fälle konstanter Raumdichte oder konstanter Flächendichte.

Gleichung (11) des vorigen Abschnittes geht dann über in

$$c \int \mathfrak{H}\, d\mathfrak{s} = \frac{d}{dt} \int \mathfrak{D}_n\, d\sigma . \tag{35}$$

Gleichung (12) lautet

$$-c \int \mathfrak{E}\, d\mathfrak{s} = \frac{d}{dt} \int \mathfrak{B}_n\, d\sigma , \tag{36}$$

wo die Bedeutung von $\mathfrak{D}$ und $\mathfrak{B}$ für $\varepsilon = 1$, $\mu = 1$ sich aus (9), (10), (13), (14) ergibt:

$$\mathfrak{D} = \mathfrak{E} - \left[\frac{\mathfrak{w}}{c}\, \mathfrak{H}\right], \tag{37}$$

$$\mathfrak{B} = \mathfrak{H} + \left[\frac{\mathfrak{w}}{c}\, \mathfrak{E}\right]. \tag{38}$$

1) M. Planck, Physik. Zeitschr. 4. p. 57. 1904 (in einer Diskussionsbemerkung zu einem Vortrag von Abraham).

Digitized by Google

Ferner ist

$$\operatorname{div} \mathfrak{D} = \varrho, \tag{39}$$

$$\operatorname{div} \mathfrak{B} = 0. \tag{40}$$

Durch Anwendung von g) auf (35) und (36) schreiben diese sich

$$c \operatorname{rot} \left\{ \mathfrak{H} + \left[\frac{\mathfrak{w}}{c} \mathfrak{D} \right] \right\} = \frac{\partial \mathfrak{D}}{\partial t} + \operatorname{div} \mathfrak{D} \cdot \mathfrak{w}, \tag{35'}$$

$$- c \operatorname{rot} \left\{ \mathfrak{E} - \left[\frac{\mathfrak{w}}{c} \mathfrak{B} \right] \right\} = \frac{\partial \mathfrak{B}}{\partial t}. \tag{36'}$$

Führen wir anstatt des in (35') und (36') gültigen ruhenden Bezugssystems ein mit der Geschwindigkeit $\mathfrak{v}$ bewegtes System ein, und haben die Körperteilchen gegen dieses bewegte System die relative Geschwindigkeit $\mathfrak{p}$, so daß

$$\mathfrak{w} = \mathfrak{v} + \mathfrak{p}, \tag{41}$$

wo $\mathfrak{v}$ zwar von der Zeit abhängen kann, aber von den Koordinaten unabhängig ist, und bezeichnen wir eine Differentiation nach der Zeit bei ruhenden relativen Koordinaten mit $\delta/\delta t$, so ist

$$\frac{\delta}{\delta t} = \frac{\partial}{\partial t} + (\mathfrak{v} \operatorname{grad}). \tag{42}$$

Aus (35'), (36'), (37), (38) folgt (vgl. Cohn, l. c. § 3)

$$c \operatorname{rot} \left\{ \mathfrak{H} + \left[\frac{\mathfrak{p}}{c} \mathfrak{D} \right] \right\} = \frac{\delta \mathfrak{D}}{\delta t} + \operatorname{div} \mathfrak{D} \cdot \mathfrak{p}, \tag{35''}$$

$$- c \operatorname{rot} \left\{ \mathfrak{E} - \left[\frac{\mathfrak{p}}{c} \mathfrak{B} \right] \right\} = \frac{\delta \mathfrak{B}}{\delta t}, \tag{36''}$$

$$\mathfrak{D} = \mathfrak{E} - \left[\frac{\mathfrak{v} + \mathfrak{p}}{c}, \mathfrak{H} \right], \tag{37''}$$

$$\mathfrak{B} = \mathfrak{H} + \left[\frac{\mathfrak{v} + \mathfrak{p}}{c}, \mathfrak{E} \right]. \tag{38''}$$

Da das Feld quasistationär sein soll, so ist $\delta/\delta t = 0$, das Elektron soll starr sein, also ist *im* Elektron $\mathfrak{p} = 0$; die Umgebung soll ruhen, also ist *außerhalb* des Elektrons $\mathfrak{p} = -\mathfrak{v}$.

Dann folgt für den *Innenraum* aus (35'') bis (38'') sowie (39) und (40)

$$\operatorname{rot} \mathfrak{H} = 0, \tag{43}$$

$$\operatorname{rot} \mathfrak{E} = 0, \tag{44}$$

$$\mathfrak{D} = \mathfrak{E} - \left[\frac{\mathfrak{v}}{c} \mathfrak{H} \right], \tag{45}$$

Digitized by Google

$$\mathfrak{B} = \mathfrak{H} + \left[\frac{\mathfrak{v}}{c}\,\mathfrak{E}\right], \tag{46}$$

$$\operatorname{div}\mathfrak{D} = \varrho, \tag{47}$$

$$\operatorname{div}\mathfrak{B} = 0. \tag{48}$$

Setzen wir den Wert für $\mathfrak{D}$ aus (45) in (47) ein und benutzen e), so folgt wegen (43)

$$\operatorname{div}\mathfrak{E} = \varrho \tag{49}$$

und ebenso

$$\operatorname{div}\mathfrak{H} = 0. \tag{50}$$

Wegen (43) und (44) dürfen wir setzen

$$\mathfrak{H} = -\operatorname{grad}\Psi_i, \tag{51}$$

$$\mathfrak{E} = -\operatorname{grad}\Phi_i. \tag{52}$$

Dann wird aus (49) und (50)

$$\Delta\,\Psi_i = 0, \tag{53}$$

$$\Delta\,\Phi_i = -\varrho. \tag{54}$$

Im *Außenraum* ergibt sich aus (35″) bis (38″) sowie (39) und (40)

$$\operatorname{rot}\left\{\mathfrak{H} - \left[\frac{\mathfrak{v}}{c}\,\mathfrak{D}\right]\right\} = 0, \tag{55}$$

$$\operatorname{rot}\left\{\mathfrak{E} + \left[\frac{\mathfrak{v}}{c}\,\mathfrak{B}\right]\right\} = 0, \tag{56}$$

$$\mathfrak{D} = \mathfrak{E}, \tag{57}$$

$$\mathfrak{B} = \mathfrak{H}; \tag{58}$$

also

$$\operatorname{rot}\left\{\mathfrak{H} - \left[\frac{\mathfrak{v}}{c}\,\mathfrak{E}\right]\right\} = 0, \tag{59}$$

$$\operatorname{rot}\left\{\mathfrak{E} + \left[\frac{\mathfrak{v}}{c}\,\mathfrak{H}\right]\right\} = 0. \tag{60}$$

$$\operatorname{div}\mathfrak{E} = 0, \tag{61}$$

$$\operatorname{div}\mathfrak{H} = 0. \tag{62}$$

Wegen (59) und (60) können wir setzen:

$$\mathfrak{H} - \left[\frac{\mathfrak{v}}{c}\,\mathfrak{E}\right] = -\operatorname{grad}\Psi_a, \tag{63}$$

$$\mathfrak{E} + \left[\frac{\mathfrak{v}}{c}\,\mathfrak{H}\right] = -\operatorname{grad}\Phi_a. \tag{64}$$

Digitized by Google

Bilden wir die Divergenz von (63) und (64), benutzen e) sowie (61) und (62), so erhalten wir

$$\left(\frac{\mathfrak{v}}{c}, \operatorname{rot}\mathfrak{E}\right) = -\Delta\Psi_a, \tag{65}$$

$$-\left(\frac{\mathfrak{v}}{c}, \operatorname{rot}\mathfrak{H}\right) = -\Delta\Phi_a. \tag{66}$$

Bilden wir die Rotation von (63) und (64) und benutzen f) und c), so folgt

$$\operatorname{rot}\mathfrak{H} + \left(\frac{\mathfrak{v}}{c}\operatorname{grad}\right)\mathfrak{E} = 0, \tag{67}$$

$$\operatorname{rot}\mathfrak{E} - \left(\frac{\mathfrak{v}}{c}\operatorname{grad}\right)\mathfrak{H} = 0. \tag{68}$$

Substituieren wir diese Werte in (65) und (66), so wird

$$\left(\frac{\mathfrak{v}}{c}, \left(\frac{\mathfrak{v}}{c}\operatorname{grad}\right)\mathfrak{H}\right) = -\Delta\Psi_a, \tag{69}$$

$$\left(\frac{\mathfrak{v}}{c}, \left(\frac{\mathfrak{v}}{c}\operatorname{grad}\right)\mathfrak{E}\right) = -\Delta\Phi_a. \tag{70}$$

Ersetzen wir hier $\mathfrak{H}$ und $\mathfrak{E}$ durch (63) und (64) und benutzen a), so folgt

$$\left(\frac{\mathfrak{v}}{c}, \left(\frac{\mathfrak{v}}{c}\operatorname{grad}\right)\operatorname{grad}\Psi_a\right) = \Delta\Psi_a, \tag{71}$$

$$\left(\frac{\mathfrak{v}}{c}, \left(\frac{\mathfrak{v}}{c}\operatorname{grad}\right)\operatorname{grad}\Phi_a\right) = \Delta\Phi_a. \tag{72}$$

Lassen wir $\mathfrak{v}$ in die x-Richtung fallen und setzen $\mathfrak{v}/c = \beta$, so ist

$$(1-\beta^2)\frac{\partial^2\Psi_a}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\Psi_a}{\partial y^2} + \frac{\partial^2\Psi_a}{\partial z^2} = 0, \tag{71'}$$

$$(1-\beta^2)\frac{\partial^2\Phi_a}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\Phi_a}{\partial y^2} + \frac{\partial^2\Phi_a}{\partial z^2} = 0. \tag{72'}$$

Da die Gleichungen (59) und (60) an der Oberfläche σ des Elektrons in (43) und (44) übergehen, wenn $\mathfrak{v}$ draußen konstant, drinnen aber Null ist, so folgt in bekannter Weise, daß die Tangentialkomponenten von (63) und (64) stetig in die von (51) und (52) übergehen, oder da es bei Φ und Ψ auf eine willkürliche Konstante nicht ankommt, so folgt:

Φ und Ψ sind im ganzen Raum stetig.

Aus der Endlichkeitsbedingung der Energie folgt ferner:

Φ und Ψ verschwinden im Unendlichen wie $1/R$.

Digitized by Google

Die Normalkomponente von $\mathfrak{B}$ muß an σ stetig sein, während die Normalkomponente von $\mathfrak{D}$, entsprechend der Flächendichte ϱ_σ einen endlichen Sprung aufweist. Es ist also:

$$\mathfrak{B}_n^a - \mathfrak{B}_n^i = 0, \tag{73}$$

$$\mathfrak{D}_n^a - \mathfrak{D}_n^i = \varrho_\sigma. \tag{74}$$

Wegen (57) und (58) ist aber

$$\mathfrak{B}_a = \mathfrak{H}_a,$$
$$\mathfrak{D}_a = \mathfrak{E}_a$$

und wegen (45) und (46)

$$\mathfrak{B}_i = \mathfrak{H}_i + [\beta\, \mathfrak{E}_i],$$
$$\mathfrak{D}_i = \mathfrak{E}_i - [\beta\, \mathfrak{H}_i].$$

Führen wir Polarkoordinaten r, ϑ, φ um die Translationsachse x ein und benutzen die symmetrische Verteilung von ϱ und ϱ_σ um die x-Achse, so folgt $\partial/\partial\varphi = 0$; und da ferner $\beta_\varphi = 0$ ist, so wird aus (73) und (74)

$$\mathfrak{H}_n^a - \mathfrak{H}_n^i = 0, \tag{73'}$$

$$\mathfrak{E}_n^a - \mathfrak{E}_n^i = \varrho_\sigma. \tag{74'}$$

Wir drücken $\mathfrak{E}_n^a$, $\mathfrak{H}_n^a$, $\mathfrak{E}_n^i$, $\mathfrak{H}_n^i$ durch Φ und Ψ mit Hilfe von (63), (64), (51), (52) aus und finden:

$$\mathfrak{E}_n^a = -\frac{1}{1-\beta^2}\left\{(1-\beta^2)\frac{\partial \Phi_a}{\partial x}\cos nx + \frac{\partial \Phi_a}{\partial y}\cos ny + \frac{\partial \Phi_a}{\partial z}\cos nz\right\},$$

$$\mathfrak{H}_n^a = -\frac{1}{1-\beta^2}\left\{(1-\beta^2)\frac{\partial \Psi_a}{\partial x}\cos nx + \frac{\partial \Psi_a}{\partial y}\cos ny + \frac{\partial \Psi_a}{\partial z}\cos nz\right\}.$$

$$\mathfrak{E}_n^i = -\left\{\frac{\partial \Phi_i}{\partial x}\cos nx + \frac{\partial \Phi_i}{\partial y}\cos ny + \frac{\partial \Phi_i}{\partial z}\cos nz\right\},$$

$$\mathfrak{H}_n^i = -\left\{\frac{\partial \Psi_i}{\partial x}\cos nx + \frac{\partial \Psi_i}{\partial y}\cos ny + \frac{\partial \Psi_i}{\partial z}\cos nz\right\}.$$

Also lauten die Grenzbedingungen:

$$\begin{aligned}\frac{1}{1-\beta^2}&\left\{(1-\beta^2)\frac{\partial \Phi_a}{\partial x}\cos nx + \frac{\partial \Phi_a}{\partial y}\cos ny + \frac{\partial \Phi_a}{\partial z}\cos nz\right\}\\ &-\left\{\frac{\partial \Phi_i}{\partial x}\cos nx + \frac{\partial \Phi_i}{\partial y}\cos ny + \frac{\partial \Phi_i}{\partial z}\cos nz\right\} = -\varrho_\sigma,\end{aligned} \tag{75}$$

$$\begin{aligned}\frac{1}{1-\beta^2}&\left\{(1-\beta^2)\frac{\partial \Psi_a}{\partial x}\cos nx + \frac{\partial \Psi_a}{\partial y}\cos ny + \frac{\partial \Psi_a}{\partial z}\cos nz\right\}\\ &-\left\{\frac{\partial \Psi_i}{\partial x}\cos nx + \frac{\partial \Psi_i}{\partial y}\cos ny + \frac{\partial \Psi_i}{\partial z}\cos nz\right\} = 0.\end{aligned} \tag{76}$$

Digitized by Google

2. Eindeutigkeitsbeweis.

Es soll gezeigt werden, daß Φ und Ψ bei gegebener Ladungsdichte ϱ und ϱ_σ eindeutig bestimmt sind. Wir bilden nach bekannter Art unter der Annahme zweier möglicher Funktionen Φ_1 und Φ_2 die Funktion

$$\Omega = \Phi_1 - \Phi_2 .$$

Dann ist wegen (54)

(54a) $$\Delta\, \Omega_i = 0 ;$$

wegen (72′) ist

(72a) $$(1-\beta^2)\frac{\partial^2 \Omega_a}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Omega_a}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \Omega_a}{\partial z^2} = 0 .$$

An σ ist

(77) $$\Omega_i = \Omega_a ;$$

im Unendlichen ist

(78) $$\Omega_a = 0 \quad \text{wie} \quad 1/R .$$

Wegen (75) ist

(75a) $$\begin{cases} \frac{1}{1-\beta^2}\left\{(1-\beta^2)\frac{\partial \Omega_a}{\partial x}\cos n x + \frac{\partial \Omega_a}{\partial y}\cos n y + \frac{\partial \Omega_a}{\partial z}\cos n z\right\} \\ -\left\{\frac{\partial \Omega_i}{\partial x}\cos n x + \frac{\partial \Omega_i}{\partial y}\cos n y + \frac{\partial \Omega_i}{\partial z}\cos n z\right\} = 0 . \end{cases}$$

Durch partielle Integration ergibt sich folgende Identität:

(79) $$\begin{cases} \int\limits_{S_i} d S \left\{\left(\frac{\partial \Omega_i}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial \Omega_i}{\partial y}\right)^2 + \left(\frac{\partial \Omega_i}{\partial z}\right)^2\right\} \\ + \int\limits_{S_a} d S \,\frac{1}{1-\beta^2}\left\{(1-\beta^2)\left(\frac{\partial \Omega_a}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial \Omega_a}{\partial y}\right)^2 + \left(\frac{\partial \Omega_a}{\partial z}\right)^2\right\} \\ = \int d\sigma\, \Omega_i\left(\frac{\partial \Omega_i}{\partial x}\cos n x + \ldots\right) - \int\limits_{S_i} d S\, \Omega_i \Delta\, \Omega_i \\ - \int\limits_{\sigma} d\sigma\, \Omega_a \,\frac{1}{1-\beta^2}\left\{(1-\beta^2)\frac{\partial \Omega_a}{\partial x}\cos n x + \ldots\right\} \\ - \frac{1}{1-\beta^2}\int\limits_{S_a} d S\, \Omega_a \left\{(1-\beta^2)\frac{\partial^2 \Omega_a}{\partial x^2} + \ldots\right\} . \end{cases}$$

Wegen der obigen Bedingungen ist die rechte Seite Null.

Wir beschränken uns auf den Fall $\beta < 1$, d. h. Unter-

lichtgeschwindigkeit; dann ist der Integrand auf der linken Seite eine wesentlich positive Funktion; es folgt

$$\Omega = \text{konst.},$$

und zwar wegen (78)

$$\Omega = 0.$$

Ebenso folgt, daß die Differenzfunktion

$$\Gamma = \Psi_1 - \Psi_2 = 0$$

ist. Φ und Ψ sind durch obige Bedingungen also eindeutig bestimmt.

3. Integration der Differentialgleichungen; longitudinale Masse.

Da Ψ denselben Bedingungen genügt wie Γ, so folgt

$$\Psi = 0. \tag{80}$$

Im Innenraum bestimmt sich Φ als Potential der statischen Verteilung, Φ ist also auf der Oberfläche σ konstant.

Im Außensaum ist

$$(1-\beta^2)\frac{\partial^2\Phi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\Phi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2\Phi}{\partial z^2} = 0. \tag{72'}$$

$$\Phi = \text{konst. an } \sigma. \tag{81}$$

Die Konstante bestimmt sich durch die Gesamtladung e

$$\int_\sigma d\sigma \frac{1}{1-\beta^2}\left\{(1-\beta^2)\frac{\partial\Phi}{\partial x}\cos nx + \ldots\right\} = -e. \tag{82}$$

Für den Außenraum folgt ferner aus (63) und (64)

$$\mathfrak{E}_x = -\frac{\partial\Phi}{\partial x};\quad \mathfrak{E}_y - \beta\mathfrak{H}_z = -\frac{\partial\Phi}{\partial y};\quad \mathfrak{E}_z + \beta\mathfrak{H}_y = -\frac{\partial\Phi}{\partial z},$$

$$\mathfrak{H}_x = 0;\quad \mathfrak{H}_y = -\beta\mathfrak{E}_z;\quad \mathfrak{H}_z = \beta\mathfrak{E}_y,$$

also

$$\begin{cases} \mathfrak{E}_x = -\dfrac{\partial\Phi}{\partial x}, & \mathfrak{H}_x = 0, \\ \mathfrak{E}_y = -\dfrac{1}{1-\beta^2}\dfrac{\partial\Phi}{\partial y}, & \mathfrak{H}_y = \dfrac{\beta}{1-\beta^2}\dfrac{\partial\Phi}{\partial z}, \\ \mathfrak{E}_z = -\dfrac{1}{1-\beta^2}\dfrac{\partial\Phi}{\partial z}, & \mathfrak{H}_z = -\dfrac{\beta}{1-\beta^2}\dfrac{\partial\Phi}{\partial y}. \end{cases} \tag{83}$$

by Google

Die Gleichungen (72'), (81), (82), (83) gelten auch nach der Lorentzschen Theorie.[1]) Unser Φ entspricht Abrahams φ.

Im Außenraum sind also die Feldstärken nach der Lorentzschen und nach der Cohnschen Theorie identisch.

Ist $\mathfrak{w}$ die Geschwindigkeit eines Volumteilchens, so ist nach Cohn[2]) die Energie

$$W = \int d\,S \left\{ \tfrac{1}{2} (\mathfrak{E} \cdot \mathfrak{D} + \mathfrak{H}\,\mathfrak{B}) + \left(\frac{\mathfrak{w}}{c}, [\mathfrak{E}\,\mathfrak{H}] \right) \right\}.$$

Nun ist aber im Außenraum $\mathfrak{w} = 0$, also $\mathfrak{D} = \mathfrak{E}$, $\mathfrak{B} = \mathfrak{H}$; im Innenraum ist wegen (80) und (51) $\mathfrak{H} = 0$, also folgt

$$W = \int d\,S\, \tfrac{1}{2} (\mathfrak{E}^2 + \mathfrak{H}^2), \tag{84}$$

genau wie nach Lorentz.

Da im Außenraum $\mathfrak{E}$ und $\mathfrak{H}$ mit den Werten der Lorentzschen Theorie übereinstimmen, so ist der Beitrag vom Außenraum zu W derselbe wie bei Lorentz.

Im Innenraum ist für den Fall $\varrho = 0$ (also Flächenladung) $\Phi = \text{konst.}$, d. h. $\mathfrak{E} = 0$, also haben wir auch hier die Lorentz-Abrahamschen Werte.

Im Falle der Flächenladung ist also die Energie W nach Cohn und nach Abraham identisch.

Aus der Energie findet man im Falle quasistationärer Bewegung die longitudinale Masse

$$\mu_s = \frac{1}{\mathfrak{v}} \frac{d\,W}{d\,\mathfrak{v}}, \tag{85}$$

also ist auch hier für Flächenladung Übereinstimmung vorhanden.

Liegt außerdem noch eine räumliche Verteilung ϱ vor, so kommt im Innern ein Beitrag zur Energie hinzu, nämlich die Energie der statischen Verteilung ϱ. Da dieser Beitrag aber von der Geschwindigkeit unabhängig ist, so bleibt die longitudinale Masse davon unbeeinflußt, sie hängt nur von der Gesamtladung des Elektrons ab.

Während nach Abraham[3]) *die longitudinale Masse bei Flächendichte und bei Raumdichte verschieden sind, ist dies nach*

1) Vgl. M. Abraham, Ann. d. Phys. **10**. p. 139 u. 145. 1903.
2) l. c., Gleichung (A).
3) M. Abraham, l. c. p. 151.

Cohn nicht der Fall; die Abhängigkeit von der Geschwindigkeit, die dem Experiment zugänglich ist, ist nach beiden Theorien dieselbe.

In der Cohnschen Theorie stellen sich die ponderomotorischen Kräfte anders dar als in der Lorentzschen Theorie. Es existiert keine elektromagnetische Bewegungsgröße [1]); infolgedessen läßt sich aus der Kenntnis des Feldes bei geradlinig fortschreitender Bewegung kein Schluß auf die transversale Masse ziehen. Will man diese berechnen, so muß man z. B. den Fall behandeln, daß das Elektron sich auf einem Kreise bewegt.

Tübingen, Physikal. Institut, 22. Januar 1905.

1) Vgl. E. Cohn, Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. zu Berlin 53. p. 1404. 1904.

(Eingegangen 23. Januar 1905.)

Digitized by Google

5. *Versuche mit Heuslerschen Mangan–Aluminium–Kupfer-Legierungen;* *von E. Gumlich.*

(Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.)[1]

(Hierzu Taf. VI, Figg. 1—7.)

Die Tatsache, daß es Hrn. Dr. Heusler gelungen ist, aus unmagnetischen Bestandteilen ferromagnetische Legierungen von ziemlich hoher Magnetisierbarkeit herzustellen, hat naturgemäß lebhaftes Interesse hervorgerufen. Auf meine Bitte hatte Hr. Heusler die Freundlichkeit, zwei verschiedene Proben seiner Legierungen zur näheren Orientierung zur Verfügung zu stellen. Da die mit denselben vorgenommenen Versuche die früher mitgeteilten interessanten Untersuchungen von Heusler, Starck und Haupt[2]) nach mancher Richtung hin ergänzen, sollen der Gang und die Ergebnisse derselben hier kurz mitgeteilt werden.

Hr. Heusler hatte bekanntlich gefunden, daß die magnetisch wirksamsten Legierungen durch Lösungen von Mangan und Aluminium in Kupfer entstehen, wenn die Mengen von Mangan und Aluminium im Verhältnis ihrer Atomgewichte stehen, wenn also auf zwei Gewichtsteile Mangan rund ein Teil Aluminium kommt, und daß die Magnetisierbarkeit noch rascher wächst, als der Prozentgehalt der Legierung an Mangan–Aluminium. Leider lassen sich die hochprozentigen Legierungen nicht mehr bearbeiten, so daß Legierungen von ca. 24 Proz. Mangangehalt die bisher erreichte obere Grenze darstellen. An Stelle des Aluminiums können mit geringerer Wirksamkeit nach Heusler auch Zinn, Arsen, Antimon und Wismut treten; ein geringer Zusatz von Blei zur Manganaluminium-Legierung wirkt günstig.

Sodann hatten die genannten Herren bereits festgestellt,

1) Eine gleichlautende Veröffentlichung erscheint in der Elektrotechnischen Zeitschrift.

2) F. Heusler, W. Starck u. E. Haupt, Über die ferromagnetischen Eigenschaften von Legierungen unmagnetischer Metalle. Marburg, Elwertsche Verlagsbuchhandlung, 1904.

daß durch längere Erwärmung auf ca. 110° die Magnetisierbarkeit einer Anzahl dieser Legierungen wächst, daß sie aber bei Erhitzung auf höhere Temperaturen vollkommen verschwindet. Die Höhe dieser Umwandlungstemperatur hängt von der chemischen Zusammensetzung ab; die Magnetisierbarkeit kann unter Umständen durch Erwärmung auf niedrigere Temperaturen wiederhergestellt werden.

Es schien nun von Interesse zu sein, festzustellen, welchen Einfluß eine Abkühlung auf tiefe Temperaturen ausübt, und ferner, wie bei dauernder Erwärmung die einzelnen Charakteristika der Magnetisierungskurven, Koerzitivkraft, Remanenz, Energievergeudung und Permeabilität sich ändern, und ob diese Änderungen in einem nachweisbaren Zusammenhang zueinander stehen.

Die mir von Hrn. Heusler überlassenen Proben hatten nach der von den Herren Mylius und Groschuff in der Reichsanstalt ausgeführten chemischen Analyse folgende Zusammensetzung:

I. Cu 61,5 Proz., Mn 23,5 Proz., Al 15 Proz., Pb 0,1 Proz.
II. Cu 67,7 „ Mn 20,5 „ Al 10,7 „ Pb 1,2 „

in beiden Legierungen fand sich noch spurenweise Fe und Si.

Aus den Probestücken wurden in der Werkstatt der Reichsanstalt zylindrische Stäbe von ca. 18 cm Länge und 0,6 cm Durchmesser gedreht. Die Bearbeitung der Legierung II bot keinerlei Schwierigkeiten, dagegen zeigte sich die Legierung I so spröde, daß der Stichel nicht faßte und Stücke von den Enden absprangen; es gelang jedoch, die Probe durch Abschleifen mit sogenannten Kapillarscheiben[1]) auf die gewünschten Dimensionen zu bringen. Leider brach der Stab nach Beendigung der ersten Messungsreihe mitten durch; da aber die Bruchstücke genau aufeinander paßten, konnten beide Teile durch eine übergeschobene Messinghülse vereinigt und der Stab noch weiter benutzt werden; selbstverständlich vergewisserte man sich, daß die Magnetisierungskurve nahezu unverändert geblieben war.

Die Bestimmung der Koerzitivkraft erfolgte mit dem Magnetometer, die Aufnahme der Induktionskurve etc. nach

1) Kapillarschleifscheibe, G. m. b. H. Crosta bei Bautzen.

Digitized by Google

der Jochmethode mit dem ballistischen Galvanometer. Die hierbei für genauere Messungen erforderlichen Scherungskurven wurden aus Versuchen mit einem ausgeglühten Gußeisenstab abgeleitet und auf den vorliegenden Fall reduziert, indem man durch Vergleich der mit dem Magnetometer erhaltenen richtigen und der im Joch gefundenen ungescherten Koerzitivkraft die genauen Scherungswerte für den Punkt der Koerzitivkraft ($\mathfrak{B} = 0$) ermittelte und durch diesen Punkt die Scherungskurve hindurchlegte. Da hiernach für die niedrigen Feldstärken die Scherung ziemlich genau bekannt ist, während sie für die höheren Feldstärken überhaupt keine wesentliche Rolle mehr spielt, so wird die wegen der Scherung noch verbleibende Unsicherheit gegenüber anderen Fehlerquellen zu vernachlässigen sein.

Die Magnetisierungskurve für beide Stäbe vor Beginn der thermischen Behandlung sind in Fig. 1, 2 u. 3, Taf. VI (ausgezogene Kurve) in verschiedenem Maßstabe dargestellt. Die bei einer Feldstärke von $\mathfrak{H} = 150$ erreichte Induktion ist hiernach bei der nahezu bleifreien Legierung I mit dem höheren Gehalt an Manganaluminium von vornherein beträchtlich größer als bei Legierung II mit dem geringeren Manganaluminiumgehalt und dem Bleizusatz, trotzdem ist die Maximalpermeabilität der Legierung II schon hier etwas höher als diejenige von Legierung I, was mit der sehr viel größeren Koerzitivkraft der letzteren zusammenhängt.

Zunächst wurden beide Stäbe etwa 10 Stunden lang auf der Temperatur der flüssigen Luft gehalten; die erneute Untersuchung ergab jedoch für keinen der Stäbe eine wesentliche Änderung der Magnetisierungskurve. Die weitere thermische Behandlung begann mit einer neunstündigen Erwärmung auf ca. 79° im Alkoholdampf, daran schloß sich eine 27 stündige Erwärmung auf 110° (Siedepunkt des Toluols). In beiden Fällen zeigte sich bei Stab I keine beträchtliche Änderung, so daß für das Material von einer Fortsetzung der Versuche abgesehen werden konnte. Dagegen hatten sich die Eigenschaften von Stab II bereits wesentlich geändert, die Maximalinduktion[1]), Koerzitivkraft, Remanenz und Maximalpermeabilität

1) Unter Maximalinduktion soll weiterhin stets die Induktion für etwa $\mathfrak{H} = 150$ verstanden werden.

Digitized by Google

waren sämtlich stark gestiegen, so daß noch weitere Änderungen erwartet werden dürften. Von nun ab erfolgte die Erwärmung der Bequemlichkeit halber im elektrischen Ofen, dessen Temperatur sich bis auf wenige Grad konstant halten ließ; sie wurde im ganzen 544 Stunden lang fortgesetzt und nur von Zeit zu Zeit durch die magnetischen Messungen unterbrochen. Nachdem ein Grenzzustand für das Material II nahezu erreicht zu sein schien, wurde dasselbe 66 Stunden lang auf ca. 165° gehalten und schließlich noch weitere 134 Stunden auf 110° erwärmt. Die eingeschobenen magnetischen Messungen bestanden teilweise aus einer einfachen Bestimmung der Maximalinduktion durch Kommutieren des Stromes, teilweise wurde auch die Koerzitivkraft mit dem Magnetometer bestimmt und von Zeit zu Zeit eine Nullkurve und vollständige Hystereseschleife im Joch aufgenommen (vgl. Tab. 1 p. 539).

Die gefundenen Werte sind in Tab. 1 zusammengestellt und für die Dauererwärmung auf 110° in Figg. 2, 3, 4, Taf. VI graphisch aufgetragen. Es ergibt sich hierbei (Fig. 4, Taf. VI) ein kontinuierlicher und glatter Anstieg für die Maximalinduktion, der nur in einem einzigen Punkt unterbrochen ist, nämlich für $B_{Max.} = 2340$ nach Erwärmung von 27 Stunden. Dieser Punkt liegt offenbar beträchtlich zu tief, und zwar rührt dies jedenfalls daher, daß das Toluol im Siedeapparat verdampft und die Temperatur für kurze Zeit auf ca. 160° gestiegen war. Wie sich aus den späteren Versuchen ergibt, hat eine derartige Temperaturerhöhung eine Verschlechterung des Materials zur Folge, die aber bei nachfolgenden Erwärmungen auf 110° zum Teil wieder verschwindet.

Die Änderung der Remanenz im Verlauf der Erwärmung entspricht vollständig derjenigen der Maximalinduktion, dagegen zeigt die Koerzitivkraft[1]) ein eigentümliches Verhalten: Sie steigt zunächst mit der Erwärmung beträchtlich, um später wieder abzunehmen und schließlich noch weit unter den ursprünglichen Wert zu sinken. Hiermit hängt auch der Verlauf der Maximalpermeabilität zusammen, der auf den ersten Blick

1) In der Fig. 4, Taf. VI ist der Maßstab für die Koerzitivkraft durch eckige Klammern bezeichnet.

Digitized by Google

Bilden wir die Divergenz von (63) und (64), benutzen e) sowie (61) und (62), so erhalten wir

$$\left(\frac{\mathfrak{v}}{c}, \operatorname{rot}\mathfrak{E}\right) = -\Delta\Psi_a, \tag{65}$$

$$-\left(\frac{\mathfrak{v}}{c}, \operatorname{rot}\mathfrak{H}\right) = -\Delta\Phi_a. \tag{66}$$

Bilden wir die Rotation von (63) und (64) und benutzen f) und c), so folgt

$$\operatorname{rot}\mathfrak{H} + \left(\frac{\mathfrak{v}}{c}\operatorname{grad}\right)\mathfrak{E} = 0, \tag{67}$$

$$\operatorname{rot}\mathfrak{E} - \left(\frac{\mathfrak{v}}{c}\operatorname{grad}\right)\mathfrak{H} = 0. \tag{68}$$

Substituieren wir diese Werte in (65) und (66), so wird

$$\left(\frac{\mathfrak{v}}{c}, \left(\frac{\mathfrak{v}}{c}\operatorname{grad}\right)\mathfrak{H}\right) = -\Delta\Psi_a, \tag{69}$$

$$\left(\frac{\mathfrak{v}}{c}, \left(\frac{\mathfrak{v}}{c}\operatorname{grad}\right)\mathfrak{E}\right) = -\Delta\Phi_a. \tag{70}$$

Ersetzen wir hier $\mathfrak{H}$ und $\mathfrak{E}$ durch (63) und (64) und benutzen a), so folgt

$$\left(\frac{\mathfrak{v}}{c}, \left(\frac{\mathfrak{v}}{c}\operatorname{grad}\right)\operatorname{grad}\Psi_a\right) = \Delta\Psi_a, \tag{71}$$

$$\left(\frac{\mathfrak{v}}{c}, \left(\frac{\mathfrak{v}}{c}\operatorname{grad}\right)\operatorname{grad}\Phi_a\right) = \Delta\Phi_a. \tag{72}$$

Lassen wir $\mathfrak{v}$ in die x-Richtung fallen und setzen $\mathfrak{v}/c = \beta$, so ist

$$(1-\beta^2)\frac{\partial^2\Psi_a}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\Psi_a}{\partial y^2} + \frac{\partial^2\Psi_a}{\partial z^2} = 0, \tag{71'}$$

$$(1-\beta^2)\frac{\partial^2\Phi_a}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\Phi_a}{\partial y^2} + \frac{\partial^2\Phi_a}{\partial z^2} = 0. \tag{72'}$$

Da die Gleichungen (59) und (60) an der Oberfläche σ des Elektrons in (43) und (44) übergehen, wenn $\mathfrak{v}$ draußen konstant, drinnen aber Null ist, so folgt in bekannter Weise, daß die Tangentialkomponenten von (63) und (64) stetig in die von (51) und (52) übergehen, oder da es bei Φ und Ψ auf eine willkürliche Konstante nicht ankommt, so folgt:

Φ und Ψ sind im ganzen Raum stetig.

Aus der Endlichkeitsbedingung der Energie folgt ferner:

Φ und Ψ verschwinden im Unendlichen wie $1/R$.

keinerlei Analogie zum Verlauf der übrigen Kurven zu bieten scheint, tatsächlich aber doch in einer einfachen Beziehung zum Verlauf der Remanenz und der Koerzitivkraft steht. Wie nämlich in einer früheren Untersuchung[1]) nachgewiesen wurde, gilt für Eisen und Stahl die Beziehung $\mu_{\text{Max.}} = a \,.\, (R/C)$, worin R die Remanenz, C die Koerzitivkraft und a eine von der Koerzitivkraft abhängige Größe bezeichnet, die aber für weiches Material hinreichend genau 0,5 gesetzt werden kann. Eine derartige Beziehung ergibt sich auch für das vorliegende Material. Bestimmt man nämlich aus den sämtlichen in Tab. 1 enthaltenen Werten die Größe a, so erhält man statt 0,5 den Wert 0,67. Die hiermit berechneten Werte für $\mu_{\text{Max.}}$ sind in der Tabelle unter „Rechn." eingetragen und stimmen auch hier innerhalb der zu erwartenden Genauigkeitsgrenzen mit den beobachteten Werten der vorhergehenden Spalte überein. Für diejenige Feldstärke, bei welcher die Permeabilität ihr Maximum erreicht, findet man aus den vorliegenden Messungen etwa innerhalb der gleichen Genauigkeitsgrenze den Wert $1{,}2 \,.\, C$, während für Stahlguß nahezu der gleiche Wert, nämlich $1{,}3 \,.\, C$ ermittelt worden war.[2])

Die Energievergeudung E pro Kubikzentimeter nimmt, wie beim beträchtlichen Anwachsen der Maximalinduktion und Remanenz zu erwarten war, mit der Dauer der Erwärmung zu, aber ziemlich unregelmäßig. Eine einfache Formel, welche einen direkten Zusammenhang zwischen Koerzitivkraft, Remanenz und Energievergeudung hinreichend genau wiedergibt, hat sich hier ebensowenig finden lassen, wie bisher beim Eisen.

In der letzten Spalte der Tabelle sind die entsprechenden Werte für den Steinmetzschen Hysteresekoeffizienten η angegeben, der bekanntlich durch die Gleichung $E = \eta \,.\, \mathfrak{B}^{1{,}6}$ definiert ist. Dieser wird in der Technik noch allgemein zur Charakterisierung des Materials in Bezug auf Energievergeudung durch Hysterese verwendet, trotzdem er für stark abweichende Induktionen keine Konstante ist. Er kann aber natürlich bei gleich hohen Induktionen ebensogut zur Vergleichung der

1) E. Gumlich u. E. Schmidt: „Magnetische Untersuchungen an neueren Eisensorten". Elektrotechn. Zeitschr. **22.** p. 696. 1901.

2) l. c.

Digitized by Google

Energieverluste verwendet werden, wie die gemessenen Werte von E selbst und läßt auch bei ungleich hohen Magnetisierungen wenigstens eine angenäherte und übersichtliche Vergleichung zu. Wie aus den drei letzten Zahlen (Nr. 16, 17, 18) der Tabelle hervorgeht, stimmt der Wert von η für ca. $\mathfrak{B} = 900$ und 2000 noch ganz befriedigend überein, während er für $\mathfrak{B} = 3000$ sehr viel kleiner ist, was offenbar damit zusammenhängt, daß die Hystereseschleifen in dem Gebiet zwischen $\mathfrak{B} = 2000$ und $\mathfrak{B} = 3000$ sehr schmal sind und keinen beträchtlichen Beitrag mehr zum Flächeninhalt liefern.

Absolut genommen ist der Betrag von η, also auch die Größe des Energieumsatzes, für die Legierung II ziemlich gering, er entspricht etwa demjenigen von schlechtem Stahlguß, ist aber wesentlich kleiner als derjenige des Gußeisens, selbst des ausgeglühten, während er bei Legierung I demjenigen des gewöhnlichen ungeglühten Gußeisens etwa gleichkommt.

Die Koerzitivkraft entspricht bei Legierung I derjenigen von gutem Gußeisen, bei Legierung II sogar derjenigen von vorzüglichem Stahlguß. Die Maximalpermeabilität ist für beide Legierungen im ursprünglichen Zustande etwa gleich derjenigen guten Gußeisens, steigt aber nach dem Altern ungemein stark (vgl. auch Fig. 3, Taf. VI) und erreicht im günstigsten Falle sogar diejenige von schlechtem Stahlguß. Wenn auch diese relativ hohe Maximalpermeabilität theoretisch jedenfalls recht interessant ist, so wird sie doch praktisch schon aus dem Grunde ohne Bedeutung sein, weil sie bei sehr niedrigen Induktionen auftritt und rasch wieder sehr stark abnimmt (vgl. Fig. 3, Taf. VI). Tatsächlich liegt der Höchstbetrag von $\mu = 1200$ etwa bei $\mathfrak{B} = 1100$, während μ bei $\mathfrak{B} = 3000$ nur noch ca. 35 beträgt; man müßte also, um mit mäßiger elektromotorischer Kraft bez. Kraftliniendichte einen einigermaßen erheblichen Induktionsfluß zu erzielen, trotz der viel höheren Maximalpermeabilität noch einen bedeutend größeren Querschnitt verwenden als bei gewöhnlichem Gußeisen.

Die wesentliche Verschlechterung, welche das Material durch die 66-stündige Erhitzung auf 165° erlitten hat, geht aus den in der Tabelle 1 angegebenen Werten (Nr. 14) direkt hervor. Diese Verschlechterung betrifft in der Hauptsache nicht sowohl die Maximalinduktion und Remanenz, die

sich relativ nur wenig ändern, als die Koerzitivkraft, die auf den doppelten Betrag gestiegen ist, und im engen Zusammenhang damit die Energievergeudung und die Maximalpermeabilität. Ein Teil dieser Verschlechterung konnte durch die darauf folgende Erwärmung auf 110° wieder aufgehoben werden, aber bei weitem nicht der gesamte Betrag, und zwar läßt sich daraus, daß die erste, 66-stündige Erwärmung eine Verringerung der Körzitivkraft um 0,39, die darauf folgende 68-stündige aber nur noch eine solche um 0,03 gebracht hat, schließen, daß auch fernere Erwärmungen keinen beträchtlichen Einfluß mehr gehabt haben würden; das Material ist also durch die Erwärmung auf 165° dauernd verschlechtert worden.

Eine Wiederholung der Hystereseschleife nach 43 Tagen, während deren nur noch einige magnetische Messungen, aber keine Temperaturänderungen vorgenommen wurden, ergab keine merkliche Veränderung der magnetischen Eigenschaften.

Die Länge des Stabes II, die vor und nach den Erwärmungen bis auf wenige μ genau gemessen worden war, zeigte sich nahezu unverändert, ebenso das spezifische Gewicht ($s = 6{,}87$), nicht aber die elektrische Leitfähigkeit. Sie betrug nach 337-stündiger Erwärmung ca. 0,48 Ohm pro m/mm^2, am Schlusse der Versuche aber nur noch 0,43 Ohm pro m/mm^2, leider war versäumt worden, sie schon vor Beginn der thermischen Behandlung zu bestimmen, so daß der voraussichtlich noch beträchtlich höhere Gesamtbetrag sowie der Gang der Änderung nicht festgestellt werden kann.

Nachwirkungserscheinungen.[1])

Eine interessante, wenn auch praktisch wenig günstige Eigenschaft besitzt das Material noch in seiner sehr starken magnetischen Nachwirkung. Schon bei Gelegenheit der ersten

1) Die ersten Bemerkungen über magnetische Nachwirkung rühren von F. Kohlrausch her (Pogg. Ann. **128.** p. 3. 1866). Eingehendere Untersuchungen über diese Erscheinungen wurden u. a. ausgeführt von J. A. Ewing, Phil. Trans. 1885. p. 569; Proc. Roy. Soc. Juni 1889; Lord Rayleigh, Phil. Mag. **23.** p. 225. 1887; J. Klemenčič, Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. zu Wien **106** (IIa). 1897; **110** (IIa). 1901; Wied. Ann. **62.** p. 68; **63.** p. 61. 1897; C. Fromme, Wied. Ann. **65.** p. 41. 1898; D. Mazzotto, Nuov. Cimento (4) **11.** p. 81. 1900.

Digitized by Google

Koerzitivkraftbestimmungen mit dem Magnetometer zeigte es sich, daß das Magnetometer nach Beendigung des ersten Ausschlages und scheinbarem Erreichen der normalen Stellung noch langsam weiter wanderte, und zwar dauerte es unter Umständen 5 Min. und länger, bis die definitive Stellung erreicht zu sein schien. Die Unsicherheit in der Bestimmung der Koerzitivkraft betrug hiernach ca. 2—3 Proz. Zur Erzielung einigermaßen vergleichbarer und für die Jochmethode verwendbarer Werte der Koerzitivkraft wurden die Ablenkungen stets kurz nach Beendigung der ersten Ausschläge gemessen.

Um zu ermitteln, ob diese Nachwirkungen an allen Stellen der Hysteresschleife auftreten, oder nur in einem beschränkten Gebiet, wurde Stab I mit dem Magnetometer in der Weise untersucht, daß man vom Maximum der Induktion ausging, den absteigenden und aufsteigenden Ast durchlief und an den einzelnen Punkten die Magnetometerstellung nach 0 Min., 1 Min., 2 Min. ablas. In der folgenden kleinen Tab. 2 sind die ursprünglich in Skalenteilen abgelesenen Änderungen nach 1 Min. und 2 Min. in Induktionslinien umgerechnet. Es ist hierbei zu bemerken, daß an der Schleife die wegen der entmagnetisierenden Kraft der Enden notwendige Scherung auf absolute Werte nicht vorgenommen wurde, so daß also beispielsweise die Induktion 1300 der scheinbaren Remanenz (Stromstärke 0) entspricht, während die tatsächliche Remanenz etwa 2550 betrug (vgl. Fig. 1, Taf. VI). Wollte man hier die gescherte Kurve zugrunde legen, so erhielt man ein falsches Bild von der Größenordnung dieser Fehlerquelle.

Tabelle 2.

$\mathfrak{B}$	Nachwirkung nach	
	1 Min.	2 Min.
+4270	0	0
2850	− 4	− 4
1540	−14	−15
1300	−15	−24
0	−22	−31
−1700	−22	−33
−3960	0	0
−4270	0	0

Aus der vorstehenden Tabelle ergibt sich, daß die hauptsächlichste Nachwirkung bei relativ niedrigen Induktionen, und zwar besonders beim aufsteigenden Ast auftritt, während sie sich beim absteigenden Ast viel weniger bemerbar macht; diese Erscheinung wurde auch durch entsprechende Messungen im Joch, von welchen später die Rede sein wird, bestätigt. Ungefähr von der gleichen Größenordnung waren die Nachwirkungen von Stab II bei Untersuchung mit dem Magnetometer. Sehr viel stärker und ausgeprägter traten natürlich die Nachwirkungserscheinungen bei den Beobachtungen im Joch hervor, wo ja der Ausschlag unmittelbar nach Schluß oder nach Änderung des Magnetisierungsstromes abgelesen wird, während bei den magnetometrischen Beobachtungen die ersten und stärksten Nachwirkungen bereits abgelaufen sind, ehe der Magnet einigermaßen zur Ruhe gelangt.

Es ist nun eine auch für das Eisen schon bekannte Tatsache, daß bis zu einem gewissen Grad die Höhe die Maximalinduktion von der Größe der Sprünge abhängt, in welche man die Magnetisierungsschleife zerlegt [1]), und da man als normal wohl nur denjenigen magnetischen Zustand zu betrachten hat, bei welchem die magnetisierende Kraft sich stetig ändert, so werden bei der Untersuchung des Eisens durch die auf der Jochmethode beruhenden Apparate meist die Sprünge des magnetisierenden Stromes so klein gewählt, daß sich die Ergebnisse mit denjenigen einer stetigen Stromänderung identifizieren lassen. Dies ist jedoch, wie die Erfahrungen mit dem Heuslerschen Material zeigen, nur dann zulässig, wenn die Nachwirkungserscheinungen hinreichend klein sind, was ja bei den meisten in Betracht kommenden Eisensorten der Fall sein dürfte.

Auch beim Heuslerschen Material liegen, wie Tab. 1 zeigt, die Kommutierungswerte der Maximalinduktion, d. h. diejenigen Werte, welche man erhält, wenn man den Magnetisierungsstrom direkt kommutiert, höher als die Werte, welche eine vielfach unterteilte Schleife liefert. Die Differenz beträgt bei Legierung I ca. 350 Induktionslinien, bei Legierung II

1) E. Gumlich u. E. Schmidt, Elektrotechn. Zeitschr. **21.** p. 233. 1900.

Digitized by Google

ca. 50 bis 150, Beträge, die auch beim Eisen für $\mathfrak{B} = 18000$ beobachtet werden, die aber bei der Heuslerschen Legierung mit ihrer viel geringeren Maximalinduktion prozentisch viel stärker ins Gewicht fallen.

Sehr viel beträchtlicher treten nun diese Unterschiede bei den Schleifen mit niedrigerer Maximalinduktion ($\mathfrak{B} = 2000$ bez. 1000) hervor. In Fig. 5, Taf. VI, sind fünf verschiedene Schleifen wiedergegeben, welche mit ungefähr der gleichen Feldstärke, aber unter Verwendung verschieden großer bez. verschieden liegender Magnetisierungssprünge ausgeführt wurden. Hierbei ist noch hervorzuheben, daß stets dieselben Kurbelwiderstände mit den gleichen Unterabteilungen verwendet wurden, bei den größeren Sprüngen überstrich man jedoch eine größere Anzahl von Kontaktknöpfen in rascher Folge, so daß sich also die verschiedenen Beobachtungsreihen nicht durch die Anzahl der tatsächlich vorhandenen Sprünge, sondern durch die Anzahl der dauernden Haltepunkte unterscheiden. Je kleiner die zwischen diesen Haltepunkten liegenden Intervalle sind, desto niedriger fällt die gemessene Induktion aus. Daß es aber auch auf die Lage der Haltepunkte ankommt, zeigt Fig. 6, Taf. VI. Beide dort wiedergegebenen Schleifen wurden mit der gleichen Anzahl von Haltepunkten ausgeführt, aber bei der einen Schleife war die größere Anzahl der Unterbrechungen (⊙) auf den absteigenden Ast verlegt, bei der anderen (×) auf den aufsteigenden Ast. Die Spitze der letzteren Schleife liegt aber um ca. 70 Induktionslinien, d. h. um ca. 9 Proz. tiefer als diejenige der ersteren, und dies entspricht wiederum der schon bei den magnetometrischen Messungen gefundenen Tatsache, daß die Nachwirkungen am stärksten beim aufsteigenden Aste auftreten.

Daß man es nun tatsächlich hier mit einer durch Nachwirkung bedingten Erscheinung zu tun hat, ergibt sich aus den folgenden Beobachtungen und Erwägungen: Nachdem bei verschiedenen großen Sprüngen die Schleifen in der gewöhnlichen Weise beobachtet und die Galvanometerausschläge gemessen worden waren, wurden dieselben Schleifen nochmals durchlaufen, der Galvanometerkreis mit der Sekundärspule aber erst ca. 1 Sek., in einem zweiten Zyklus erst 5 Sek. nach Änderung des Primärstromes geschlossen und die Galvano-

meterausschläge wiederum gemessen. Wäre keine Nachwirkung vorhanden, verliefe also die Magnetisierung momentan, so müßten die Ausschläge Null sein, sie erreichten aber im Gegenteil eine sehr beträchtliche Größe und wuchsen prozentisch um so stärker, je kleiner die Sprünge waren. In einzelnen Fällen betrugen die Ausschläge nach 1 Sek. noch 50 Proz. des normalen Ausschlages, und selbst nach 5 Sek. noch bis zu 20 Proz. Da nun der Umkehrpunkt des verwendeten ballistischen Galvanometers nach ca. 5 Sek. erreicht ist, so entsteht offenbar ein beträchtlicher Teil der Magnetisierung erst, wenn sich das Galvanometer bereits wieder auf dem Rückgang befindet, und tatsächlich geht der Rückgang unter diesen Umständen auch ungemein langsam vor sich. In Tab. 3 ist eine Anzahl derartiger Beobachtungen zusammengestellt. Entsprechende Versuche haben gezeigt, daß auch bei der Nullkurve recht starke Nachwirkungen eintreten; sie erreichten jedoch, trotzdem die Sprünge noch beträchtlich kleiner waren als beim aufsteigenden Ast, nach 1 Sek. nur etwa 30 Proz., nach 5 Sek. nur ca. 8 Proz., waren also immmerhin viel kleiner als beim aufsteigenden Ast. Hiermit dürfte es zusammenhängen, daß auch bei den höheren Induktionen die Maximalinduktion, die man durch Summierung der einzelnen Ausschläge auf der Nullkurve erhält, stets etwas größer ist als die aus den entsprechenden Schleifen gewonnene, eine Erscheinung, die übrigens auch beim Eisen, wenn auch prozentisch in viel geringerem Maße, beobachtet wird. Um vergleichbare Werte zu erhalten, wurden im vorliegenden Falle stets die Werte der Nullkurve auf diejenigen des aufsteigenden Astes reduziert, indem man annahm, daß normalerweise die Nullkurve etwa bei $\mathfrak{B} = 2000$ oder 2500 in den aufsteigenden Ast hineinlaufen würde. Tatsächlich würde man also unter Berücksichtigung der Nachwirkung etwas höhere Werte der Permeabilität erhalten als oben angegeben, doch haben die hierdurch begangenen Fehler keine große Bedeutung, zumal es sich im vorliegenden Falle ja wesentlich um relative Messungen handelt.

Hand in Hand mit diesen stark einseitigen Nachwirkungserscheinungen geht nun auch nicht nur die scheinbare Erniedrigung des Maximums der Induktion, sondern auch eine

Digitized by Google

Tabelle 3.

$\mathfrak{H}$	$\mathfrak{B}$	Skalenausschlag, wenn sek. Spule geschlossen nach		
		0 Sek.	1 Sek.	5 Sek.
		Kommutierung.		
$1{,}5_5$	987	287,6	4,4	1,5
		Große Sprünge.		
$+1{,}5_6$	+922	0		
$-0{,}1_4$	701	33,0		
$-1{,}1_2$	124	84,7	3,8	1,6
$-1{,}3_2$	−457	84,8	7,4	3,3
$-1{,}5_6$	−922	67,8	3,3	1,3
		Mittlere Sprünge.		
$+1{,}5_7$	+886	0		
$-0{,}1_0$	665	60,0		
$-0{,}8_1$	400	71,0	3,0	1,5
$-1{,}0_9$	97	80,4	7,4	3,1
$-1{,}2_3$	−159	67,9	10,0	3,9
$-1{,}3_3$	−618	121,7	11,1	4,1
$-1{,}5_7$	−886	71,8	5,2	1,7
		Kleine Sprünge.		
$+1{,}6_5$	+750	0		
$-0{,}0_3$	531	59,4		
$-0{,}6_0$	361	45,6		
$-0{,}7_7$	280	21,6		
$-0{,}9_2$	198	21,9		
$-1{,}0_7$	0	52,4		
$-1{,}1_3$	− 40	11,0		
$-1{,}1_8$	− 98	15,4	6,8	3,3
$-1{,}2_4$	−171	19,2	9,3	4,1
$-1{,}3_0$	−267	25,7	9,6	4,3
$-1{,}3_6$	−386	31,6	9,0	4,5
$-1{,}4_4$	−518	34,9	7,6	3,3
$-1{,}5_2$	−645	34,0	8,6	2,9
$-1{,}6_5$	−750	27,7	5,9	2,0

Digitized by Google

Verzerrung der Hystereseschleife. Zum Beweise wollen wir untersuchen, welche Gestaltsänderung die in Fig. 7, Taf. VI gezeichnete normale Hystereseschleife erleidet, wenn man annimmt, daß auf dem ganzen absteigenden Aste keine Verzögerungserscheinungen eintreten, wohl aber auf dem aufsteigenden Aste, und zwar in einem abnorm hohen Betrage von 50 Proz.

Da die Höhe der gesamten Induktion nach der gewöhnlichen Berechnungsweise gegeben ist durch die Hälfte der Summe der einzelnen Induktionsstöße, so ist ersichtlich, daß in diesem Falle die Spitze der Hystereseschleife um 25 Proz., also um 250 Induktionslinien tiefer zu liegen kommt, als diejenige der normalen Schleife; dasselbe gilt für die sämtlichen Punkte des absteigenden Astes. Berechnet man für den aufsteigenden Ast die Induktionen von der Spitze der Schleife ab, so erhält man infolge der Nachwirkung statt der Induktionen 900, 800 . . . 0 die Werte $900 - 250 + 50 = 700$; $800 - 250 + 100 = 650$ . . . $0 - 250 + 500 = + 250$. Die scheinbare weitere Fortsetzung des aufsteigenden Astes bis zur Abszissenachse wird aber durch die negativen, unter der $\mathfrak{H}-\mathfrak{H}$-Achse liegenden Werte des absteigenden Astes gebildet; trägt man diese auf, so erhält man die gestrichelte, stark verzerrte Hysteresekurve, die eine ähnliche, wenn auch natürlich viel stärkere Krümmung zeigt, wie die niedrigste Hystereseschleife in Fig. 5, Taf. VI. Nimmt man ferner an, daß in Fig. 7, Taf. VI die Punkte bis etwa $\mathfrak{B} = 300$ des aufsteigenden Astes nicht beobachtet worden seien, so würde man die Koerzitivkraft auf der rechten Seite durch die ungezwungene Fortsetzung des oberen Teiles der Kurve zu etwa 0,78 erhalten, während der absteigende Ast für die Koerzitivkraft den — natürlich ganz falschen — Wert 0,65 liefert; die durch den aufsteigenden Ast gegebene Koerzitivkraft würde also scheinbar größer sein als die durch den absteigenden Ast gegebene. Tatsächlich tritt diese Erscheinung auch bei den beobachteten Schleifen auf, beispielsweise bei der ausgezogenen Schleife der Fig. 6, Taf. VI ($\mathfrak{B}_{\text{Max.}} = 815$), bei welcher die ungezwungene Fortsetzung des aufsteigenden Astes nach unten hin für die Koerzitivkraft den Wert $1{,}2_0$, diejenige des absteigenden Astes den Wert $1{,}1_2$ ergibt.

Digitized by Google

Ein strenger Vergleich zwischen den Nachwirkungserscheinungen des Stabes im Joch und in freier Spule ließ sich leider nicht durchführen, da einmal wegen der entmagnetisierenden Wirkung der Stabenden in freier Spule die wahre Feldstärke nur angenähert zu berechnen ist und somit auch die Größe der Sprünge nicht identisch gewählt werden kann, sodann aber auch, weil wegen der nicht unbeträchtlichen Dimensionen der Sekundärspule nur ein Teil der Windungen von sämtlichen Induktionslinien geschnitten wird. Immerhin aber scheint aus den Messungen mit ziemlicher Sicherheit hervorzugehen, daß durch das Einbringen in das Joch die Nachwirkungserscheinungen beträchtlich vermehrt werden. Zu einer auch in quantitativer Beziehung befriedigenden Erklärung dieser Erscheinung bedarf es noch weiterer Untersuchungen. Es mag hier nur vorläufig darauf hingewiesen werden, daß die Nachwirkungserscheinungen bekanntlich besonders stark an den Stellen sehr niedriger Induktion auftreten, das Joch aber, dessen Querschnitt ungefähr das 200-fache von dem des Stabes beträgt, wird auch bei einer Induktion des Stabes von $\mathfrak{B} = 1000$ nur mit einer Kraftliniendichte von $\mathfrak{B} = 5$ belastet. Tatsächlich ergab auch die Untersuchung eines weichen Stahlgußstabes bis zu $\mathfrak{B} = 1000$, welcher in freier Spule beim Kommutieren des Stromes auch nach nur 1 Sek. keinerlei Nachwirkungen mehr zeigte, in demselben Joch eine deutliche Nachwirkung von 2—3 Proz. nach 1 Sek. und von ca. 1 Proz. nach 5 Sek., und ähnliche, noch beträchtlich stärkere Störungserscheinungen durch das Joch scheinen bei der Bestimmung der sogenannten Anfangspermeabilität des Eisens aufzutreten, also in einem Bereich der Feldstärke zwischen $\mathfrak{H} = 0$ und $\mathfrak{H} = 1$. So wertvoll und unersetzlich also die Jochmethode auch für die magnetischen Prüfungen im allgemeinen ist, so kann sie doch, wie die vorliegenden Beobachtungen gezeigt haben, unter Umständen und namentlich bei niedrigen Induktionen die Messungsergebnisse fälschen und ist in diesem Bereich nur mit Vorsicht zu verwenden.

Selbstverständlich werden auch für den vorliegenden Fall die bis $\mathfrak{B} = 3000$ bez. 4000 reichenden Hystereseschleifen von dieser Fehlerquelle nicht vollständig unberührt geblieben sein, die hierdurch verursachte Unsicherheit ist aber, wie auch einige

Digitized by Google

besondere Beobachtungen zeigen, verhältnismäßig gering, da die angewandten Sprünge namentlich in der Gegend der niedrigen Induktionen sehr viel größer waren, als bei den zur Aufklärung dieser Störungserscheinungen speziell aufgenommenen kleinen Schleifen.

Der Vollständigkeit halber möge hier noch erwähnt werden, daß Hr. Austin[1]) an denselben beiden Stäben vor ihrer thermischen Behandlung Versuche darüber angestellt hat, ob dieses Material bei der Magnetisierung ähnliche Dimensionsänderungen erleidet, wie Eisen, Nickel und Kobalt; er fand folgendes Ergebnis: Die Legierungen zeigen eine Ausdehnung im magnetischen Feld, welche beinahe der Magnetisierung proportional ist. Die Ausdehnungskurve ist in ihrer Form der Magnetisierungskurve ähnlich, steigt aber langsamer an. Die größte beobachtete Ausdehnung betrug 11×10^{-7} der Länge in einem Feld von 400 Einheiten, d. h. ungefähr ein Drittel der maximalen Ausdehnung von weichem Eisen. Hatte sich der Stab in einem starken Feld ($\mathfrak{H} = 150$ bis 450) ausgedehnt, so fand weiterhin bei konstant bleibendem Feld eine fortwährende Zusammenziehung statt, welche so groß war, daß sie die Ausdehnungsversuche bei starken Feldern sehr erschwerte und, einige Tage fortgesetzt, eine Verkürzung des Stabes um mehrere Zehntel Millimeter hervorgerufen haben würde. Da jedoch der Stab II auch nach dreitägigem Lagern zwischen den Polen eines kräftigen Hufeisenmagnets keine größere permanente Längenänderung zeigte, so muß angenommen werden, daß die Zusammenziehung nach kurzer Zeit aufhört. Hr. Austin vermutet, daß die allmähliche Zusammenziehung auf derselben Ursache beruht, welche die Zusammenziehung von Eisen in starken Feldern hervorruft; der Unterschied bestände alsdann darin, daß die Bewegung der Legierung langsam erfolgt. Es würde somit auch hier eine Art von Nachwirkung vorhanden sein, die ja anderweit das Material in so hohem Maße gezeigt hat.

1) L. Austin, Verhandl. d. Deutschen Physik. Gesellsch. **6.** p. 211. 1904.

(Eingegangen 29. Januar 1905.)

Digitized by Google

6. *Notizen über die Atomwärme fester Elemente; von Rudolf Laemmel.*

I.

Man findet auch heute noch in fast allen Lehrbüchern der Physik und der Chemie die von Dulong und Petit 1819 entdeckte Regel von den spezifischen Wärmen als ein veritables „Gesetz" angeführt; die Veränderlichkeit der spezifischen Wärme mit der Temperatur, die nun aber doch unzweifelhaft vorhanden ist, wird als nebensächlich und *minimal* betrachtet. Noch vor 40 Jahren hielt man dafür, daß diese Veränderlichkeit, und überhaupt *alles Nichtstimmen* mit dem *Dulong-Petit-Gesetz*, durch die „verunreinigenden Beimengungen" der untersuchten Substanz verursacht sei. Und wenn ein Element sich aber durchaus nicht in Übereinstimmung bringen ließ mit der Forderung, spezifische Wärme und Atomgewicht solle 6,2 ergeben, so fand man den Ausweg, zu erklären, daß dieses Element „erst bei höherer Temperatur in den Geltungsbereich des Dulong-Petit-Gesetzes trete" (z. B. H. F. Weber 1875, bei der Untersuchung der spezifischen Wärme des C, B, Si).

Bei der Aufstellung der Tabelle jener Elemente, deren spezifische Wärme mit dem Dulong-Petit-Gesetz (wie wir es kurz nennen wollen) übereinstimmt, ist man auch etwas wunderlich zu Werke gegangen. Man kann nämlich, kurz gesagt, in eine solche Tabelle ein jedes Element, sogar den festen Wasserstoff, hineinbringen. Hier etwa eine orientierende Probe:

Element	Spez. Wärme	Atomgewicht	Atomwärme
H	6,20	1	6,2
Li	0,89	7	6,2
C	0,52	12	6,2
Fe	0,111	56	6,2
Au	0,0315	197	6,2

In der Tat, daß so verschiedenartige Elemente einerlei Atomwärme haben, ist interessant — aber diese Tabelle gilt *nur*

für	H	bei	etwa	−240°	(Dewar 1902)
„	Li	„		40	(Laemmel 1905)
„	C	„	etwa	1500	(Weber 1875)
„	Fe	„	ca.	0	(Pionchon 1887)
„	Au	„	etwa	100	(nach Landolt)

Wie man sieht, sind das *so verschiedene* Temperaturen, daß man doch mit Recht fragen könnte, warum man sie *so* wählt, daß gerade 6,2 (oder 6,3) als Atomwärme erscheint? [1]) Man kann offenbar anstatt des Dulong-Petit-Gesetzes etwa folgendes Gesetz aussprechen: „Die Atomwärmen fester Elemente sind konstant, nämlich etwa 3,5". *Diese Zahl kann man willkürlich annehmen zwischen etwa 3,5 und 9,5!* Man findet immer für jedes Element eine Temperatur, für welche *dieses „Gesetz"* gilt, z. B.

Element		Temperatur	Atomwärme	Quelle
Li	7	etwa −150°	3,5	Laemmel 1905
C	12	„ +450	3,5	Weber 1875
Al	27	„ −250	3,5	Bontschcff 1898
Mn	55	„ −200	3,5	Laemmel 1905
Chrom	52	„ −180	3,5	Adler 1901

Alle diese Temperaturen sind (ausgenommen den Wert für C) aus den weiter unten angeführten Formeln *extrapoliert*, d. h. die Versuche wurden *nicht* bis zu dieser Temperatur geführt. Dennoch läßt es diese Tabelle als sicher erkennen, daß die Meinung irrig ist, als wäre gerade *dort* nur, wo die spezifische Wärme mit dem Dulong-Petit-Gesetz *nicht* stimmt, eine *große Veränderlichkeit* derselben vorhanden.

Alle spezifische Wärmen fester Elemente ändern sich vom absoluten Nullpunkt an bis zum Schmelzpunkt (bei konstantem Druck) sehr stark. (Etwa um 300 Proz.)

Dies also zur Richtigstellung des Dulong-Petit-Gesetzes. Nun ist aber dieses Gesetz, *ungenau* ausgesprochen, sozusagen richtiger: „Ein Gramm eines festen Elementes kann man mit

1) Man vgl. z. B. R. Holleman, Anorg. Chemie; E. Riecke, Experimentalphysik. Dort wird gesagt, die betreffenden spezifischen Wärmen (H ist nicht dabei) „beziehen sich auf den festen Aggregatzustand", oder „auf ungefähr 0° C.".

Digitized by Google

um so weniger Wärmezufuhr um ein Grad Celsius erwärmen, je *dichter* das Element ist". Solange wir noch keine kinetische Theorie fester Körper (analog der Gastheorie) haben, wird es wohl nicht gelingen, diejenigen Temperaturen zu ermitteln, bei denen, unter einem bestimmten Drucke, ein gewisses Element einen vorgeschriebenen Wert der Atomwärme hat, d. h. einen genauen Ausdruck dieser Regelmäßigkeit können wir nicht geben.

Aber man kann vermuten, daß diejenigen Temperaturen, bei denen alle Elemente einen bestimmten Wert A_t der Atomwärme haben, gewissermaßen *korrespondierende Temperaturen* seien und ferner, daß der *gesamte physikalische Zustand* der verschiedenen Elemente (unter Außerachtlassung des Einflusses von Druck etc.) beim *Vorhandensein dieser Temperaturen* ein *analoger, entsprechender* sei. Der Begriff „entsprechende Zustände" möge etwa so aufgefaßt werden: Druck, Volumen und Temperatur werden mit den *kritischen Daten* als den Einheiten gemessen; bei dieser Meßmethode mögen verschiedene Substanzen *dann* als in „entsprechenden Zuständen" befindlich angesehen werden, wenn sie *gleiche Temperatur* und *gleichen Druck* haben; man findet dann die „entsprechenden" in Celsiusgraden gemessenen Temperaturen durch Rückveränderung des Maßstabes der Temperatur.[1])

So sind also vor allem die kritischen Zustände der verschiedenen Substanzen „entsprechende", ebenso die dabei vorhandenen Temperaturen und Drucke.

Aber die spezifische Wärme der Substanzen ist bei den kritischen Punkten noch nicht untersucht. Man muß also danach trachten, andere, ins Beobachtungsgebiet fallende, „vergleichbare" Zustände zu *erkennen*, und das Verhalten der spezifischen Wärme in diesen Punkten zu untersuchen. Da bietet sich nun offenbar in erster Linie der *Schmelzpunkt* dar. Der Schmelzpunkt eines festen Körpers ist derjenige (durch eine bestimmte Kombination von Druck und Temperatur hervorgebrachte) Zustand des Körpers, bei dessen Vorhandensein eine *Wärme-*

1) Es ist allerdings nicht ausgemacht, daß die so definierten Zustände auch für *feste* Körper *korrespondierende* seien; aber man kann es vermuten.

zufuhr keine Temperaturveränderung, sondern nur eine Volumen- (und sonstige) Veränderung hervorruft.[1]) Wären die Schmelztemperaturen vom Druck unabhängig, so wären sie offenbar gerade so *vergleichbare Temperaturen*, wie die *kritischen*. Sehen wir also zunächst von der *Veränderlichkeit der Schmelztemperatur mit dem Druck* ab, betrachten wir die Schmelztemperaturen als *vergleichbare*, so kommen wir zu der Frage: sind die *Schmelzatomwärmen gleich?* Man findet, wenn man die bei der Schmelztemperatur bekannten Werte nimmt, ferner, wenn man die bis in die Nähe bekannten Werte bis zum Schmelzpunkt extrapolirt, nach den Angaben von Landolt und nach den weiter unten angeführten Formeln, folgende Werte der *Schmelzatomwärmen:*

Spez. Wärme bei der Schmelztemp.	Element	Atomgewicht	Schmelzatomwärme	Schmelztemperatur
1,35	Li	7	9,45	ca. 190°
0,35	Al	27	9,45	„ 700
0,36	Na	23	8,28	„ 100
0,25	S	32	8,00	„ 120
0,145	Cu	64	9,28	„ 1100
0,166	Ni	59	9,79	„ 1600
0,142	Zn	65	9,23	„ 420
0,114	Br	80	9,12	„ −7
0,082	Ag	108	8,87	„ 1040
0,066	Cd	112	7,39	„ 315
0,0413	Pb	207	8,55	„ 330

Man ist in der Tat überrascht von dieser weitgehenden Übereinstimmung der *Schmelzatomwärmen*. Wennschon die angeführten Zahlen (sowohl die Schmelztemperaturen als auch die spezifische Wärme bei den Schmelztemperaturen) nicht genau sind (ausgenommen etwa für Al, Li, Br, die genau sind), so ist die Übereinstimmung doch eine auffallende, so daß es möglich ist, daß die noch vorhandenen Unregelmäßigkeiten auf Kosten des *nicht vergleichbaren Druckes* zu setzen sind.

1) Ganz eindeutig ist diese Definition natürlich auch nicht, weil ja noch Umwandlungspunkte anderer Art existieren.

Digitized by Google

Einige erhebliche Ausnahmen müssen aber bemerkt werden:

Element	Schmelzatomwärme
Fe	ca. 20—25 (?)
Hg	ca. 6,5
P	„ 6,2
Ge	„ 6,0
In	„ 6,8
Bi	„ 7,1

Vielleicht reihen sich das eine oder andere der hier angeführten Elemente noch in die obere Tabelle ein, wenn Schmelzpunkt und spezifische Wärme genauer bestimmt sein werden. Bezüglich des Eisens muß bemerkt werden, daß seine Atomwärme in der Nähe des bei 700° gelegenen *Umwandlungspunktes den Wert von 9 bis 10 erreicht.* Setzen wir diesen Punkt den Schmelzpunkten der anderen Substanzen gleich, so können wir behaupten (als wahrscheinlich richtig hinstellen):

1. *Die Atomwärmen fester Elemente sind in vergleichbaren Zuständen gleich.*

2. *Die Schmelzpunktatomwärmen sind (gleich, nämlich) 9 bis 10 Kalorien.*

Zum Schluß noch eine Bemerkung: Der „absolute Nullpunkt" wäre wahrscheinlich eine ideal vergleichbare Temperatur. Obwohl es ja gewagt ist, bis zu so tiefen Temperaturen die Formeln zu extrapolieren, versuchte ich es, aber die Werte zeigten weder *Übereinstimmung* noch sonst eine Regelmäßigkeit.

In einigen demnächst erscheinenden „Bemerkungen über die spezifischen Wärmen" werde ich die theoretische Seite der Sache auseinandersetzen und zu den diesbezüglichen Auffassungen von Boltzmann, Clausius und Richarz Stellung nehmen.

II.

Im Zürcher Universitätslaboratorium hat Bontscheff[1]) 1898 die spezifische Wärme des Aluminiums nach einer sehr gut verwendbaren (Mischungs-)Methode bestimmt und gefunden:

$$\sigma_{Al} = 0{,}208897 + 1{,}61868 \,.\, t \,.\, 10^{-4} - 2{,}94246 \,.\, t^2 \,.\, 10^{-7} + 4{,}6183 \,.\, t^3 \,.\, 10^{-10}.$$

1) W. Bontscheff, Diss. Zürich 1899.

Digitized by Google

	Temperatur	σ spez. Wärme	$\alpha \cdot \sigma$ (Atomwärme)
Beobachtungsintervall	-100^0	0,1893	5,12
	0	0,2089	5,65
	100	0,2226	6,02
	300	0,2434	6,58
	500	0,2739	7,40
	650	0,32	8,6

Nach derselben Methode hat Adler[1]) 1901 das Cr untersucht und fand:

$$\sigma_{Cr} = 0{,}103944 + 1{,}0591 \,.\, t \,.\, 10^{-4} - 2{,}9694 \,.\, t^2 \,.\, 10^{-7} + 5{,}4088 \,.\, t^3 \,.\, 10^{-10}.$$

	Temperatur	σ_{Cr}	$\sigma \cdot \alpha$
Beobachtungsintervall	-100^0	0,0898	4,67
	0	0,1039	5,4
	100	0,1121	5,83
	200	0,1176	6,11
	300	0,1236	6,43
	500	0,1503	7,82
	600	0,1872	9,7

Nach eben derselben Methode habe ich im Zürcher Universitätslaboratorium das *Mangan* untersucht und gefunden:

$$\sigma_{Mn} = 0{,}10722 + 7{,}8012 \,.\, t \,.\, 10^{-5} - 1{,}1085 \,.\, t^2 \,.\, 10^{-7} + 3{,}8178 \,.\, t^3 \,.\, 10^{-10}.$$

	Temperatur	σ_{Mn}	$\alpha \cdot \sigma$
Beobachtungsintervall	-100^0	0,0979	5,38
	0	0,1072	5,9
	100	0,1143	6,29
	200	0,1214	6,68
	300	0,1309	7,20
	400	0,1450	7,98
	500	0,1652	9,09

(Das untersuchte Stück war ein etwa $^1/_2$ kg schwerer Klotz von Merck in Darmstadt, aus dem Kugeln von verschiedenen Größen gedreht wurden.)

Schließlich habe ich auch noch das *Lithium* untersucht. Regnault hatte 1849 die spezifische Wärme des Li zu 0,9408 zwischen 26° und 100° gefunden. Aber er hatte nur 0,9 g Li, die er in eine *Bleihülle von 110 g* einschloß, so daß es verwunderlich ist, daß er einen so guten Wert erhielt (0,9408

1) F. W. Adler, Diss. Zürich 1901.

Digitized by Google

gegen etwa 0,923 nach meinen Ergebnissen); ich arbeitete mit 10 g Li, schloß auch das Li in *keinen Mantel* ein, sondern verwendete als Mischflüssigkeit Paraffinöl von der Dichte 0,8651 und der spezifischen Wärme 0,5134 statt Wasser. Li wurde in eine unten verschlossene Glasröhre (mittels eines am Li befestigten Al-Hakens) gesteckt, die Glasröhre kam in ein Paraffinbad, bei den Temperaturen von 140—180° in ein Leinölbad, bei tiefer Temperatur in die Kältemischung. War die Temperatur längere Zeit hindurch konstant geblieben, so wurde sie notiert (sie wurde an einem dicht am Glase, aber außen, also im Bad, befindlichen Quecksilberthermometer abgelesen) und dann wurde das Li mittels des Al-Hakens *rasch* (durch die Luft!) ins nebenan befindliche Kalorimeter gesteckt und *direkt als Rührer verwendet*, indem ich es, *innerhalb* des Paraffinöls, an dem Al-Haken auf- und abbewegte. Im übrigen wurden dieselben Apparate benutzt, wie bei der Bestimmung des Mn.

Es fand sich für das Li:

$$\sigma_{Li} = 0{,}7951 + 2{,}0632 \cdot 10^{-3} \cdot t + 2{,}5083 \cdot 10^{-6} \cdot t^2 + 1{,}4207 \cdot 10^{-8} \cdot t^3.$$

	Temperatur	σ	$\sigma \cdot a$
Beobachtungsintervall −80° bis +170°	−273°	0,2151	1,5
	−200	0,3693	2,6
	−150	0,4941	3,5
	−100	0,5997	4,2
	− 50	0,6964	4,9
	0	0,7951	5,6
	50	0,9063	6,3
	100	1,0407	7,3
	150	1,2089	8,5
	180	1,3288	9,3
	190	1,3745	9,5

Bei etwa −60° zeigt die σ-Kurve einen Wendepunkt. Obwohl das Li bei „gewöhnlicher" Temperatur dem Wortlaut der Regel von Dulong-Petit folgt, so ändert es doch seine spezifische Wärme stark mit der Temperatur. Man vergleiche hiermit etwa Richarz, Wied. Ann. **67**. 1899. Im übrigen verweise ich auf die nun folgenden Bemerkungen, die voraussichtlich im nächsten Heft erscheinen.

Zürich, im Januar 1905.

(Eingegangen 17. Januar 1905.)

7. *Zur Thermodynamik;* *von K. von Wesendonk.*

Geht ein materielles System, ohne daß ihm Wärme zugeführt oder entzogen wird, d. h. also adiabatisch, aus einem Zustande A in einen zweiten B über, nimmt seine Entropie dabei um ΔS zu, und hat man als kühlstes sog. Kältereservoir (refrigerator) ein solches von der Temperatur T_0 zur Verfügung, so muß bekanntlich, um den Anfangszustand A wieder zu erlangen, dem betreffenden Systeme mindestens die Wärmemenge $Q_0 = T_0 \Delta S$ entzogen werden, Q_0 ist also eine vergeudete (wasted) Energiemenge. Führt man das betreffende System umkehrbar von A nach B, so muß Wärme aufgenommen und in Arbeit verwandelt werden, diese erhält man also zu der bei dem adiabatischen Vorgange erhaltenen Arbeit noch hinzu. Nur wenn $\Delta S = 0$, also keine Entropievermehrung statthat, besteht ein solcher Unterschied nicht. Prof. Swinburne in seiner beachtenswerten Schrift[1]) benutzt den Umstand, daß $T_0 \Delta S$ wie oben die vergeudete (wasted) Energie angibt, zu einer dem Praktiker entsprechenden Definition der Entropie. Bei Wärmemotoren, die nach einem Kreisprozesse arbeiten, ist es Aufgabe des Technikers, die Zunahme der Gesamtentropie aller am Arbeitsvorgang und dem Wärmeaustausche beteiligter Körper[2]) möglichst klein zu gestalten. Liegt kein Zyklus vor, wie das ja auch bei manchen Motoren der Fall,

1) James Swinburne, Entropy p. 37. 1904. Westminster, Archibald Constable and Co. Diese treffliche Schrift, wenn auch eigentlich für Techniker berechnet, dürfte allen, die sich für die einschlägigen Fragen interessieren, zum Studium empfohlen werden können, da sie energisch verbreiteten fehlerhaften Auffassungen der Entropielehre entgegentritt.

2) So daß also Motor, Wärmereservoire, Umgebung der Maschine etc., soweit daran Entropieänderungen möglich sind, zusammengenommen ein adiabatisch wirkendes System bilden.

Digitized by Google

so gibt ein adiabatischer Übergang von einem Zustande A zu einem anderen Zustande B bekanntlich die volle Umwandlung der Energiedifferenz[1]) zwischen A und B in mechanische oder äquivalente Arbeit. Die wirklichen Vorgänge sind nun stets irreversibel (auch im erweiterten Planckschen Sinne) und man erhält also stets in solchem Falle eine Zunahme der Entropie. Diese läßt sich durch keinerlei Einrichtung oder Anordnung der im System ablaufenden Prozesse aufheben, nur wenn alle Prozesse umkehrbar sind (wenigstens im Planckschen Sinne kann ΔS verschwinden, negativ kann es bekanntlich nie werden. Besteht die adiabatische Umwandlung aus reversibeln Vorgängen neben solchen irreversibeln, so tragen nur die letzteren zur Entropievermehrung bei, können sich aber niemals etwa gegenseitig aufheben. Man lasse z. B. eine Verbrennung irreversibel bei konstantem Volumen vor sich gehen, kühle dann die Produkte isentropisch auf die Temperatur der Umgebung ab, und bringe hierauf isotherm dieselben auf entsprechenden Druck. Die beiden letztgenannten Vorgänge geben nun, wenn man Verbrennungsstoffe und Umgebung zusammenfaßt als adiabatisch sich änderndes System, keine Entropieänderung, aber die Vermehrung ΔS durch die irreversible Verbrennung ist natürlich vorhanden und nicht wegzuschaffen. Dazu müßte man den Verbrennungsprozeß selbst umkehrbar verlaufen machen. Prof. Lorenz sagt in seinem bekannten Buche[2]): „Wir müssen von demselben (dem Arbeitsprozesse) nur nach dem zweiten Hauptsatze verlangen, daß die Entropiesumme aller daran beteiligten Körper vor Beginn desselben mit derjenigen nach dem Ablaufe identisch ist. Da nun die Entropie S des Reaktionsproduktes bei derselben Temperatur T_1 und dem gleichen Drucke größer ist als die (anfängliche) Entropiesumme S_1, so muß durch Hinzunahme eines neuen Körpers diese Entropiezunahme ausgeglichen werden, so zwar, daß dem der chemischen Reaktion unterworfenen System Wärme (Q_1) bei der Temperatur T_1 entzogen wird."

---

1) Soll Arbeit nach außen geleistet werden, so muß die Energie von A nach B natürlich abnehmen. Entstehen lebendiger Kraft ist der mechanischen Arbeit natürlich gleichwertig zu rechnen.

2) H. Lorenz, Technische Wärmelehre p. 420. 1904.

Digitized by Google

„Dann lautet die Bedingung für die Gleichheit der Entropie des Gesamtsystems vor und nach dem Prozesse:

$$S - S_1 - \frac{Q_1}{T_1} = 0.“$$

Diese Darlegung scheint Verf. jedenfalls leicht zu dem Mißverständnisse führen zu können, als sei es möglich einen adiabatischen Vorgang, der wenigstens teilweise irreversibel verläuft, zu einem isentropischen zu machen. Prof. Stodola[1]), der ja um die Betrachtung nicht zyklischer technischer Prozesse sich besonders verdient gemacht, stellt eine ähnliche Gleichung auf, nämlich:

$$S' - S + \frac{Q_0}{T_0} = n,$$

wo n eine positive Größe bez. Null bedeutet, S' ist die Entropie des Arbeitskörpers nach der Umwandlung, S dagegen vor dieser. Die Wärmemenge Q_0 ist bei Temperatur T_0 auf ein Wärmereservoir übergegangen. Damit n verschwinde, müsse jede nicht umkehrbare Zustandsänderung vermieden werden, dann erhalte man auch den maximalen Nutzeffeffekt bei gegebenem Anfangs- und Endzustande des Arbeitskörpers. Praktisch liegt wohl meist die Frage so, daß eine bestimmte Energieabnahme (z. B. Brennmaterialien vor der Verbrennung und die Reaktionsprodukte am Schlusse auf Temperatur und Druck der Umgebung) zur Umwandlung in nutzbare Arbeit gegeben erscheint. Wenn man nun den Arbeitskörper allein diese Umwandlung adiabatisch ausführen lassen kann (z. B. die Brennstoffe), ohne daß die Umgebung in Mitleidenschaft gezogen wird, so erreicht man direkt den völligen Übergang der fraglichen Energieabnahme in nutzbare Arbeit bez. lebendige Kraft. Es dürfte sich meistens empfehlen dabei die vorkommenden Prozesse so nahe wie möglich direkt umkehrbar zu gestalten, und so die Entstehung von vis viva möglichst klein zu machen, da diese sich bekanntlich sehr leicht in Wärme umsetzt und dann der praktischen Ausbeutung verloren geht. Freilich gilt das nicht für solche Fälle, in denen Erzeugung lebendiger Kraft gerade der praktische Zweck ist (wie bei Geschossen, Ventilatoren, Erregung von Strömungen

1) A. Stodola, Dampfturbinen p. 208. Berlin bei Springer 1903.

Digitized by Google

in Flüssigkeiten etc.), hier würden die eigentlich unendlich langsam verlaufenden direkt umkehrbaren Prozesse nicht gerade am Platze sein. Häufig geht es nun nicht an, den gegebenen Endzustand durch eine adiabatische Änderung des Arbeitskörpers allein zu erreichen, man muß die Umgebung bez. Wärmereservoire mit in den Prozeß hineinziehen. Wird nun Wärme an diese abgegeben, so geht sie, da jetzt Arbeitskörper und Umgebung bez. Reservoire zusammen erst ein adiabatisch veränderliches System bilden, von der gegebenen Energieverminderung ab, und es erscheint geboten, diese schädliche Größe möglichst klein ausfallen zu lassen. Das Problem besteht in diesem Falle darin, die Energieabnahme des (adiabatisch sich verändernden) Gesamtsystems tunlichst nicht kleiner zu machen als diejenige, welche zur Ausnutzung bestimmt ist, ja bekanntlich ist man sogar unter Umständen in der Lage, der Umgebung noch Wärme zu entziehen und in Arbeit zu verwandeln (z. B. komprimierte Gase, die sich unter der Temperatur der Umgebung abkühlen, Flüssigkeiten, welche bei dieser verdampfen). Friedenthal und im Anschluß daran Stodola[1]) haben vorgeschlagen, die Abwärme Q_0 zum Verdampfen des flüssigen Brennstoffes zu verwenden und den so entwickelten Dampf statt der Flüssigkeit zu verbrennen. Bei geeignetem Brennstoff und Evaporisationsapparate für die abziehenden (Auspuff-)Flammengase läßt es sich dann erreichen, daß die Verbrennungswärme des bei der Temperatur der Umgebung zu Gebote stehenden Brennmaterials ganz in Arbeit verwandelt wird und die Reaktionsprodukte mit Temperatur und Druck der Umgebung abziehen.[2]) Überhaupt scheint dem Verfasser die vollständige Ausnutzung der Wärmetönungen bez. Energieabnahmen bei chemischen Prozessen keinerlei prinzipiellen theoretischen Bedenken zu unterliegen, es sind nur die praktisch gegebenen Umstände, die Schwierigkeiten bereiten.[3]) Läßt man die Verbrennung genügend langsam vor

1) A. Stodola, l. c. p. 209 u. 217.

2) Dabei wird von Verlusten durch Leitung und Strahlung, wie überhaupt bei solch theoretischen Betrachtungen, abgesehen.

3) J. Swinburne spricht l. c. p. 52 u. 22 mit Recht von incurred waste, nicht waste schlechthin, weil die Vergeudung nicht einzutreten braucht, auch bei irreversibeln Prozessen, solange der Arbeitskörper in

Digitized by Google

sich gehen, so daß die erzeugte Wärme (wie in einem Kalorimeter) auf ein vollkommenes Gas allmählich übergeht und eine isotherme umkehrbare Ausdehnung desselben bewirkt, dann würde ja doch zu erreichen sein, daß die Reaktionsprodukte in dem Zustande der Umgebung austreten und die ganze sogenannte Wärmetönung bei konstantem Druck in mechanische Arbeit übergeht. Auch ein Stoff, der die genannte Wärme aufnimmt und unter Arbeitsleistung eine Änderung ohne definitive Energievariation erfährt, würde bekanntlich dasselbe leisten. Hat man ein genügend komprimiertes Gas zur Verfügung (eventuell den zur Verbrennung dienenden Sauerstoff selbst), das die Reaktionswärme aufnimmt, oder resultiert bei der chemischen Umsetzung ein sehr hoher Druck, so kann eine isentrope Ausdehnung zum Drucke der Umgebung die ganze Wärmetönung aufbrauchen, ja selbst unter die Temperatur der Umgebung gelangen. Sind die Verbrennungsprodukte als vollkommene Gase anzusehen und kühlt man sie isentropisch auf die Temperatur der Umgebung ab, so haben sie bekanntlich dieselbe Energie wie im Zustande der Umgebung (sie hängt ja nur von der Temperatur ab), und es ist auch hier die Reaktionswärme ganz in mechanische Arbeit übergeführt. Praktisch wird nur selten, wenn etwa ein Vakuum als Nebenprodukt eines anderen technischen Vorganges zur Verfügung steht, dieses Ergebnis von Bedeutung sein, aber der Umstand, daß die isotherme Kompression auf Zustand der Umgebung vorgenommen werden muß, um den Austritt der Verbrennungsgase aus dem Motor zu ermöglichen, erscheint doch wohl, wie schon oben angedeutet, als ein mehr äußerlicher Umstand.

Wenn zur Ausnutzung bestimmte Stoffänderungen (deren Energieabnahme in Arbeit verwandelt werden soll) gegeben sind, so ist auch die Entropieänderung von vornherein gegeben, und damit ist natürlich bei den anzuwendenden Prozessen zu rechnen. Wenn ich Hrn. Lorenz recht verstehe, ist anzunehmen, daß die Verbrennungsprodukte im Zustande der Umgebung den Brennmaterialien gegenüber eine Zunahme der Entropie aufweisen. Notwendig ist das nicht, denn bei den

---

veränderten Zustande bleibt, erst bei Zurückführung in den Anfangszustand muß Arbeit in Wärme degradiert werden.

Digitized by Google

gewöhnlichen Kalorimeterbestimmungen z. B. werden die Reaktionsprodukte durch Wärmeabgabe auf die Temperatur der Umgebung abgekühlt. In der Clausiuschen Ungleichung für einen Kreis

$$\int_1^2 \frac{dq}{T} + S_1 - S_2 \gtreqless 0$$

braucht, wenn die dq (bez. $\int_1^2 dq/T$) negativ sind, die Entropieänderung von S_1 zu S_2 nicht mehr notwendig positiv zu sein. Praktisch ist aber die Zunahme der Entropie in unserem Falle günstiger, denn sie gibt die Möglichkeit, wie oben angegeben, die Wärme der Umgebung auch noch auszunutzen. Bei Abnahme der Entropie ist das Endziel durch einen adiabatischen Prozeß mit den Brenn-(Reaktions-)Stoffen allein nicht zu erreichen, und es muß eine Vergeudung von Energie an die Umgebung eintreten.

Man spricht meist von der Ausnutzung der Wärmetönung, aber häufig erhebt sich auch die Frage, wie weit die chemische Arbeit (speziell chemische Energieänderung) ohne Dazwischentreten von Wärmebildung in Nutzarbeit verwandelt werden könne. Nach den klassischen Arbeiten von Gibbs erscheint die speziell chemischem Stoffumsatz entsprechende elementare Energieänderung oder Arbeit unter der Form $\Sigma \mu_\nu d m_\nu$, wo μ_ν bekanntlich das chemische Potential des Bestandteiles m_ν bezeichnet, dessen Vermehrung um $d m_\nu$ die Energieänderung $\mu_\nu d m_\nu$ bewirkt. Will man, um diese möglichst völlig auszunutzen, den Vorgang direkt umkehrbar machen, so muß man mit Hrn. Neumann äußere Kräfte eingeführt denken, welche diesen chemischen Kräften das Gleichgewicht halten. Eine elementare umkehrbare Variation der Energie E nimmt dann für ein homogenes Gebilde (gasförmig oder flüssig) die Form an, wenn als äußere Arbeit sonst nur $p\,dv$ auftritt:

$$dE = T\,dS - p\,dv + \Sigma_\nu \mu_\nu\, dm_\nu,$$

wo S die Entropie, T die absolute Temperatur, p den Druck, v das Volumen bedeutet. Die $\Sigma_\nu \mu_\nu\, dm_\nu$ steht hier als äußere Arbeit gegen die eingeführten (Neumannschen) Kräfte, sie ist wohl jedenfalls als mögliche Nutzarbeit zu betrachten (etwa

Digitized by Google

auch elektrischer Natur). Wird nun das Volumen v konstant gehalten, keine Wärme zu- oder abgeführt, so sind dv und $dS = 0$. Wenn dann aber die Stoffteilchen dm_ν aus Verbindungen ein- oder austreten, so ändert sich im allgemeinen auch die Entropie, und das muß durch eine Temperaturänderung abgeglichen werden; bei isentropischem Vorgange hat man es eben nicht mehr mit völlig willkürlichen virtuellen Variationen zu tun. Die Energieänderung dE, welche der Wärmetönung bei konstantem Volumen entspricht, ist also teilweise thermisch, außer wenn die Stoffumsetzungen an sich keine Entropieänderung bedingen. In diesem Falle, der bei gewissen Daniellschen Elementen nahezu einzutreten scheint, kann man dann wohl sagen, die chemische Energieänderung sei einer Nutzarbeit völlig gleichwertig.[1]) Die Änderung ist dann isentropisch und isotherm zugleich, was bei mehr als zwei Bestimmungsvariabeln möglich.[2])

Diese Betrachtungen dürften wohl wieder deutlich zeigen, wie schwer es ist, Wärme- und chemische Energie voneinander zu scheiden, und daß verschiedene Auffassungen auf diesem Gebiete durchaus nicht ausgeschlossen erscheinen.

1) Vgl. H. v. Helmholtz, Vorlesungen über Theorie der Wärme p. 282—292 und besonders p. 302.

2) W. Voigt, Thermodynamik 1. p. 287.

(Eingegangen 23. Januar 1905.)

Digitized by Google

8. *Über die Berechnung der Konstanten a und b der van der Waalsschen Gleichung aus den kritischen Werten;* von *E. Haentzschel.*

1. Die Herren Guye und Friderich[1]) haben gezeigt, wie man die Konstanten a und b der van der Waalsschen Gleichung aus den kritischen Werten berechnen kann. Indem ich zuerst über das Verfahren der beiden Verfasser berichte, will ich alsdann zeigen, wie man gerade die rechnerische Seite desselben, also das Ziel ihrer Bemühungen, ungemein vereinfachen kann.

Schreibt man die van der Waalssche Gleichung in der Form

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = \left(p_0 + \frac{a}{v_0^2}\right)(v_0 - b)(1 + \alpha t)$$

und ordnet man die Werte

$$p_0 = 1 \text{ Atmosph.}, \quad v_0 = 1 \text{ ccm}, \quad t = 0^0 \text{ Celsius}$$

einander zu, so ist

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = (1 + a)(1 - b)\left(1 + \frac{t}{273}\right).$$

Wird die absolute Temperatur T durch die Gleichung

$$T = t + 273^0$$

eingeführt, so ist

$$\text{(I)} \qquad \left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = (1 + a)(1 - b)\frac{T}{273},$$

oder nach Potenzen von v geordnet,

$$\text{(II)} \qquad v^3 - \left(b + \frac{T(1 + a)(1 - b)}{273\,p}\right)v^2 + \frac{a}{p}v - \frac{a\,b}{p} = 0.$$

---

1) Ph. A. Guye u. L. Friderich, Archives des sciences phys. et natur. 4. Période. 9. Genf 1900.

Bedeuten v_c, p_c, T_c die *kritischen Werte* von Volumen, Druck und Temperatur, so lautet die Gasgleichung für diese:

$$\text{(II a)} \qquad v_c^3 - \left\{ b + \frac{T_c(1+a)(1-b)}{273\, p_c} \right\} v_c^2 + \frac{a}{p_c} v_c - \frac{a\,b}{p_c} = 0,$$

und es knüpft sich nach van der Waals an dieselbe die Bedingung, daß ihre drei Wurzeln v_c', v_c'' und v_c''' einander gleich sein müssen. Dies führt bekanntlich auf die drei Bedingungsgleichungen[1]):

$$3\, v_c = b + \frac{T_c(1+a)(1-b)}{273\, p_c},$$

$$3\, v_c^2 = \frac{a}{p_c},$$

$$v_c^3 = \frac{a\,b}{p_c}.$$

Durch Division der beiden letzten Gleichungen ergibt sich für das *kritische Volumen* v_c der Wert

$$v_c = 3\, b.$$

Deshalb ist

$$\text{(1)} \qquad p_c = \frac{a}{27\, b^2},$$

$$\text{(2)} \qquad T_c = \frac{2184\, a}{27\, b\,(1+a)(1-b)}.$$

Aus (1) folgt a als Funktion von b

$$\text{(1)} \qquad a = 27\, p_c\, b^2.$$

Wird dieser Wert in die Gleichung (2) eingesetzt und ordnet man nach Potenzen von b, so erhält man:

$$\text{(III)} \qquad b^3 - b^2 + \frac{(2184\, p_c + T_c)}{27\, p_c\, T_c}\, b - \frac{1}{27\, p_c} = 0.$$

Indem sich also die gesuchte Konstante b als die Wurzel einer *kubischen* Gleichung erweist, ersieht man sofort, daß diese *eine oder drei reelle Wurzeln* besitzen kann. Guye und Friderich geben an, daß beide Fälle möglich sind. Da jedoch das kritische Volumen v_c nur ein kleiner Bruchteil des Gasvolumens, b aber gleich $\frac{1}{3} v_c$ ist, so ist bei der Existenz von drei reellen Wurzeln nur *die kleinste* derselben *brauchbar*. Zur Berechnung von b setzen sie $b = y + \frac{1}{3}$ und führen damit die vorgelegte

1) Vgl. W. Nernst, Theoretische Chemie. 3. Aufl. 1900. p. 221.

Digitized by Google

kubische Gleichung in ihre Normalform über, deren brauchbare Wurzel sie mit Hilfe der *Cardanischen Formel* zu bestimmen suchen. Da aber die Koeffizienten von (III) *sehr kleine Zahlen* sind, so muß die Ausführung der Rechnung, wie sie auch an einem Musterbeispiel zeigen, mit *siebenstelligen Logarithmen* unter Ausnutzung der Partes proportionales derselben geschehen. Zur Abkürzung dieses peniblen Verfahrens geben sie eine *Näherungsformel* für b ohne Beweis an:

$$b = 0{,}000\,449\,6\left(\frac{T_c}{p_c}\right) + 0{,}000\,001\,835\left(\frac{T_c}{p_c}\right)^2.$$

Dagegen gewinne ich im folgenden *eine Näherungsformel für b von so einfacher Art*, daß man die Rechnung meistens *ohne Anwendung von Logarithmen* ausführen wird, in jedem Falle genügen fünfstellige. Das Ganze ist ein hübsches Beispiel für die Anwendung der Kegelschnittlehre; ich pflege es daher in meinen an der Technischen Hochschule gehaltenen Vorlesungen, die den Zweck haben, Chemiker und Hütteningenieure in die höhere Mathematik einzuführen, stets vorzutragen und glaube, daß die Veröffentlichung auch unter diesem Gesichtspunkte vielleicht von Nutzen sein kann.

2. Um zu zeigen, wie man zu der einzigen brauchbaren Wurzel gelangt, gehe man auf die Gleichungen (1) und (2) zurück, indem man denselben die Form gibt:

(1) $$b^2 = \frac{1}{27\,p_c}\,a,$$

(2) $$(1 + a)(1 - b) = \frac{2184\,p_c}{T_c}\,b.$$

Ersetzt man für den Augenblick a durch x und b durch y, und stellt man sich unter x und y die Koordinaten eines Punktes vor, so ist

(1) $$y^2 = \frac{1}{27\,p_c}\,x$$

die Gleichung einer *Parabel*, und

(2) $$(1 + x)(1 - y) = \frac{2184\,p_c}{T_c}\,y,$$

wie sich leicht zeigen läßt, die einer *gleichseitigen Hyperbel*.

Digitized by Google

Denn führt man in (2) statt x und y neue Koordinaten durch die Gleichungen ein:

$$(3) \qquad \begin{cases} x = x' - \frac{2184\, p_c}{T_c} - 1, \\ y = -y' + 1, \end{cases}$$

so erhält man

$$\left(x' - \frac{2184\, p_c}{T_c}\right) y' = \frac{2184\, p_c}{T_c}\,(1 - y'),$$

oder

$$(2') \qquad x'\,y' = \frac{2184\, p_c}{T_c}.$$

Die Frage nach der Realität der Wurzeln von (III) ist also gleichbedeutend mit der anderen, *wie viele reelle Schnittpunkte hat die Parabel mit der gleichseitigen Hyperbel?*

Da der kritische Druck p_c eine positive Größe ist, so besitzt unsere Parabel nur Punkte im *ersten* und *vierten Quadranten.* Aus der Gleichung (2') für die gleichseitige Hyperbel geht hervor, daß deren Asymptoten die Gleichungen haben

$$x' = 0 \quad \text{und} \quad y' = 0,$$

bez. wegen (3)

$$x = -\frac{2184\, p_c}{T_c} - 1 \quad (\text{Gerade } L_1),$$

$$y = 1 \qquad\qquad\qquad (\text{Gerade } L_2),$$

wobei zu bemerken ist, daß auch T_c und p_c nur positiver Werte fähig sind. Daraus aber fließt wiederum die Folgerung, daß in (2) positive Werte von $x\,(= a)$ und negative Werte von $y\,(= b)$ miteinander unvereinbar sind, d. h. die gleichseitige Hyperbel besitzt im *vierten* Quadranten keinen einzigen Punkt. Da nun die Schnittpunkte der Hyperbel mit der Y-Achse bez. X-Achse die Koordinaten haben

$$x = 0, \qquad y = \frac{T_c}{2184\, p_c + T_c} \quad (\text{Punkt } M),$$

und

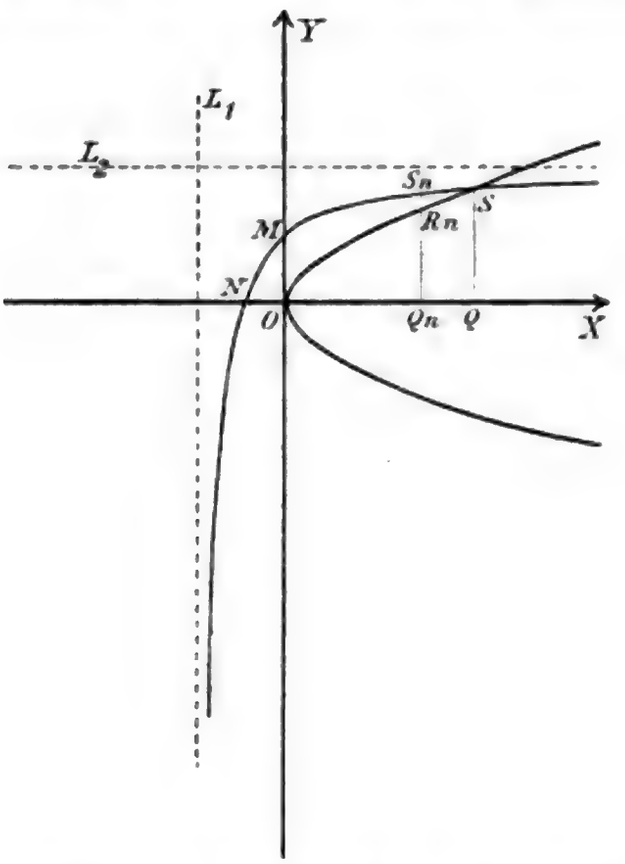
$$x = -1, \quad y = 0 \qquad\qquad (\text{Punkt } N),$$

so ist klar, daß allein derjenige Zweig der gleichseitigen Hyperbel für den Schnitt mit der Parabel in Frage kommt, der aus dem *dritten* Quadranten aufsteigend und dabei die Gerade L_1 zur Asymptote habend, in N die X-Achse schneidet,

Digitized by Google

alsdann in den *zweiten* Quadranten eintritt, den er bei Punkt *M* verläßt, um in den *ersten* Quadranten überzugehen (Figur). *Hier im ersten Quadranten liefert der erste Schnittpunkt von Parabel und gleichseitiger Hyperbel die allein brauchbare Wurzel von (III).*

3. Die Berechnung von *b* ist demnach gleichbedeutend mit der Ermittelung der Ordinate dieses Schnittpunktes. Da



es hier nun weniger auf die exakte Darstellung des Wertes von *b* ankommt, als vielmehr darauf, einen *Näherungswert für b* zu finden, der den Zahlenwert von *b schnell* ergibt, so ersieht man aus der Figur, daß es genügt, Ordinaten von *Hyperbel*-Punkten zu ermitteln, die möglichst in der Nähe des gesuchten Schnittpunktes *S* liegen. So empfiehlt es sich als *erste Näherung* für *b* die Ordinate *OM* des Punktes *M* auf der *Y*-Achse zu nehmen, also anzusetzen:

(IV) $$b_0 = \frac{T_c}{2184\, p_c + T_c},$$

oder

$$b_0 = \frac{1}{1 + \frac{2184\, p_c}{T_c}}.$$

Digitized by Google

Für *Wasserstoff* z. B. ist $T_c = 38{,}5$ und $p_c = 20$. Demnach ist

$$\frac{2184\, p_c}{T_c} = \frac{2184 \,.\, 20}{38{,}5} = 1134{,}54\,.$$

$$b_0 = \frac{1}{1135{,}54} = 0{,}0008806\,.$$

Guye und Friderich geben in ihrer Tafel I an $b = 0{,}00088$.

Die Formel (IV) ist um so brauchbarer, je *größer*

$$\tau = \frac{2184\, p_c}{T_c} \tag{4}$$

ist. Für unser Beispiel genügt sie also vollkommen, wie wir später noch beweisen werden.

Um einen besseren Näherungswert zu erhalten, errichte man in einem Punkte Q_n der positiven X-Achse das Lot, das in seinem Abschnitt $Q_n R_n$ die Parabelordinate und in dem Abschnitt $Q_n S_n$ die Hyperbelordinate darstellt. Dabei soll, wenn man

$$\sigma = \frac{1}{27\, p_c} \tag{5}$$

setzt, der Punkt Q_n die Entfernung $n\sigma$ vom Anfangspunkt O haben. Demnach ist auf Grund von (1) die Parabelordinate $Q_n R_n$ bestimmt durch

$$Q_n R_n = \sqrt{n\sigma}$$

und die Hyperbelordinate durch die Gleichung (2):

$$(1 + n\sigma)(1 - Q_n S_n) = \tau \,.\, Q_n S_n\,,$$

d. h.

$$Q_n S_n = \frac{1 + n\sigma}{1 + n\sigma + \tau}\,.$$

Wird demnach n passend gewählt, so wird S_n in größter Nähe des Schnittpunktes S liegen, und zwar links oder rechts von demselben, je nachdem

$$Q_n R_n - Q_n S_n \lessgtr 0\,,$$

bez.

$$\sqrt{n\sigma} - \frac{1 + n\sigma}{1 + n\sigma + \tau} \lessgtr 0$$

Digitized by Google

ist. Für die Ordinate QS des Schnittpunktes aber wird die Gleichung gelten:

$$\sqrt{n}\,\sigma = \frac{1+n\sigma}{1+n\sigma+\tau}. \tag{6}$$

Dies ist eine Bestimmungsgleichung für n. Sie ist, wenn man $\sqrt{n} = \xi$ setzt, vom *dritten* Grade; denn man erhält:

$$\xi^3\sigma^3 - \xi^2\sigma + \xi(1+\tau)\sigma - 1 = 0.$$

Da σ nur eine kleine Zahl ist, so kann man sich auf die Ermittelung eines *angenäherten*, *ganzzahligen* Wertes von $\xi = \sqrt{n}$ beschränken und ansetzen

$$\sqrt{n}\,.\,\sigma \sim \frac{1}{1+\tau} \sim b_0. \tag{7}$$

Ist demnach n der soeben charakterisierte ganzzahlige Näherungswert, der mit Hilfe von Gleichung (7) gewonnen wird, so ist

$$b = \frac{1+n\sigma}{1+n\sigma+\tau}$$

bez.

$$b = \frac{1+\dfrac{n}{27\,p_c}}{1+\dfrac{n}{27\,p_c}+\dfrac{2184\,p_c}{T_c}} \tag{V}$$

ein *Näherungswert* für b, der den höchsten Anforderungen entspricht; er geht für $n=0$ in den Wert b_0 der Formel (IV) über.

Beispiele. 1. Für *Wasserstoff* war, wie vorher berechnet,

$$b_0 = 0{,}0008806.$$

Deshalb ist

$$\sqrt{n} \sim \frac{b_0}{\sigma} \sim 0{,}0008806\,.\,27\,p_c$$
$$\sim 0{,}0008806\,.\,27\,.\,20,$$
$$\sim 0{,}475524;$$

$$\sqrt{n} \sim \tfrac{1}{2},$$

$$n \sim \tfrac{1}{4}. \quad n = 0.$$

Für Wasserstoff ist demnach $n = 0$ zu setzen; es ist $b = 0{,}00088$.

Digitized by Google

2. Für *Stickstoff* ist $T_c = 127$, $p_c = 33$. Demnach ist

$$\tau = \frac{2184 \,.\, 33}{127} = 567{,}5 . \qquad \sigma = \frac{1}{27 \,.\, 33} = \frac{1}{891} = 0{,}00112 .$$

$$b_0 = \frac{1}{1 + \tau} = \frac{1}{568{,}5} = 0{,}001759 .$$

$$\sqrt{n} \sim \frac{b_0}{\sigma} \sim 0{,}001759 \,.\, 891 \sim 1{,}6 .$$

$$n = 2 .$$

Folglich ist

$$b = \frac{1 + 2\,\sigma}{568{,}5 + 2\,\sigma} = \frac{1{,}00224}{568{,}50224} = 0{,}001763 ;$$

nach Guye und Friderich: 0,00176.

3. Für *Sauerstoff* ist $T_c = 154{,}2$ und $p_c = 50{,}8$. Demnach ist

$$\tau = 719{,}5 \quad \text{und} \quad \sigma = \frac{1}{1371{,}6} = 0{,}000729 .$$

$$b_0 = \frac{1}{720{,}5^{\circ}} = 0{,}001388 .$$

$$\sqrt{n} \sim 0{,}001388 \,.\, 1371{,}6 \sim 1{,}9 ,$$

$$n \sim (1{,}9)^2 \sim 3{,}61 .$$

$$n = 3 .$$

$$b = \frac{1 + 3 \,.\, 0{,}000729}{720{,}5 + 3 \,.\, 0{,}000729} = \frac{1{,}002187}{720{,}502187} ,$$

$$b = 0{,}001391 ;$$

in Übereinstimmung mit Guye und Friedrich: 0,00139.

4. Für *Kohlendioxyd* ist $T_c = 304{,}35$ und $p_c = 72{,}9$. Demnach ist

$$\tau = 523{,}1333 \quad \text{und} \quad \sigma = \frac{1}{1968{,}3} = 0{,}000508 .$$

$$b_0 = \frac{1}{524{,}1333} = 0{,}0019079 .$$

$$\sqrt{n} \sim 0{,}0019079 \,.\, 1968{,}3 \sim 3{,}75 ,$$

$$n \sim (3{,}75)^2 \sim 14\tfrac{1}{16} .$$

$$n = 14 .$$

$$b = \frac{1 + 14 \,.\, 0{,}000508}{524{,}1333 + 14 \,.\, 0{,}000508} = \frac{1{,}007112}{524{,}1404} ,$$

$$b = 0{,}0019215 ;$$

in Übereinstimmung mit Guye und Friderich: 0,00192.

Digitized by Google

Ich glaube daher annehmen zu dürfen, daß man der Formel (V) mit ihrer so durchsichtigen Herleitung in Zukunft den Vorzug geben wird vor der von den Herren Guye und Friderich aufgestellten, deren Verdienst, das sie sich durch Berechnung der Tafel erworben haben, natürlich ungeschmälert bleibt.

Die andere Konstante a ergibt sich nun leicht aus der Formel

$$a = 27\, p_c\, b^3, \tag{1}$$

in der jetzt b als bekannt anzusehen ist.

Berlin, 16. Januar 1905.

(Eingegangen 23. Januar 1905.)

Digitized by Google

9. *Untersuchung des Überganges elektrischer Ströme zwischen Flüssigkeiten und Gasen;* von *Karl Klüpfel.*

(Aus der Marburger Dissertation vom 14. November 1903.)

Über die Untersuchung hat Hr. Prof. Richarz schon kurz berichtet in der Sitzung vom Juli 1903 der Naturforschenden Gesellschaft zu Marburg.[1])

Hr. J. Gubkin[2]) hat auf Veranlassung von Hrn. Warburg untersucht, ob beim Übergang eines Stromes aus einer Salzlösung in eine Dampf- oder Gasatmosphäre an der Oberfläche der Flüssigkeit Metall abgeschieden wird, und dies für Silber, Zink und Platin nachgewiesen. Hr. John E. Myers[3]) hat ferner auf Veranlassung von Hrn. F. Kohlrausch untersucht, ob bei Strömen, die von einer Influenzmaschine geliefert waren, bei im übrigen aber regulärer Elektrolyse mit eintauchenden Elektroden das Faradaysche Gesetz erfüllt sei; es fand sich in der Tat bestätigt. Die Möglichkeit jener von Gubkin nachgewiesenen metallelektrodenlosen Elektrolyse an der Grenzfläche von flüssigem Elektrolyt und Gas haben implicite Otto Berg und Karl Knauthe[4]) angenommen, obwohl sie für den von ihnen behandelten interessanten und wichtigen Fall des Einflusses der Elektrizität auf den Sauerstoffgehalt unserer Gewässer nachwiesen, daß dieser Einfluß nicht durch gewöhnliche Elektrolyse zustande kommt.[5])

In meiner Arbeit habe ich untersucht, welche Prozesse beim Übergang eines Stromes zwischen Jodkaliumlösung und Luft, sowie zwischen verdünnter Schwefelsäure und Wasser-

1) F. Richarz, Marburger Sitz.-Ber. Nr. 7. p. 47—53. 1903.

2) J. Gubkin, Wied. Ann. **32**. p. 114. 1887.

3) John E. Myers, Wied. Ann. **55**. p. 297. 1895.

3) O. Berg u. K. Knauthe, Naturwiss. Rundschau **13**. Nr. 51 u. 52. 1898; insbesondere p. 661 u. p. 675.

5) O. Berg u. K. Knauthe, Mittheilungen des Naturwiss. Vereins zu Greifswald, 33. Jahrg. p. 16. 1901.

Digitized by Google

dampf vor sich gehen an der Grenzfläche und im Gas- bez. Dampfraum, und ob dabei die Faradayschen Gesetze erfüllt seien.

I. Für die Versuche mit wässeriger *Jodkaliumlösung* waren die *Anordnungen* folgende: In ein weiteres Becherglas von 6,8 cm Durchmesser und 8,5 cm Höhe wurde ein zweiter Glaszylinder von 4,5 cm Durchmesser und 9,7 cm Höhe hineingesetzt, dessen Boden durch eine poröse Tonplatte verschlossen war. Beide Gefäße waren mit der Jodkaliumlösung gefüllt. In die äußere Flüssigkeit tauchte als Elektrode ein Platinblech ein; in die innere Flüssigkeit bei Vorversuchen mit *eintauchender* Elektrode ein Platindraht, der bis auf eine Spitze von 1,2 mm Länge in Glas eingeschmolzen war. Mit dieser Zelle zusammen war in denselben Stromkreis ein Silbervoltameter eingeschaltet. In Hinblick auf die folgenden Versuche wurde auch bei diesen Vorversuchen der Strom von einer zwanzigplattigen Toeplerschen Influenzmaschine geliefert, welche durch einen Elektromotor betrieben wurde. Es ergab sich vollkommen genügende Äquivalenz der gewogenen Silbermenge mit der durch Titration gemessenen Jodmenge, die an der Anode der Jodkaliumzelle abgeschieden wurde. Bei Beobachtung von etwas schwierigeren Vorsichtsmaßregeln wurde auch die äquivalente Kalimenge gefunden. Eine analoge Kontrolle wurde auch durch Vergleich einer Zinkjodidzelle[1]) mit der Jodkaliumzelle ausgeführt.

Bei den definitiven Versuchen wurde die Platindrahtspitze aus der Flüssigkeit herausgezogen, so daß die Entladung einen $1-6\,^1/_2$ mm langen Weg durch die Gas- bez. Dampfschicht von der Elektrode zur Flüssigkeit zurücklegen mußte. In denselben Stromkreis war immer ein Jodometer (l. c.) für gewöhnliche Elektrolyse eingeschaltet. Alle Leitungen mußten sorgfältigst isoliert werden. Zunächst ergab sich, daß in der Zelle mit nicht eintauchender *Anode* unterhalb letzterer ebenfalls Jodabscheidung stattfand, welche aber die im Jodometer stark übertraf: z. B. in ersterer Zelle Jodmenge 30,1 ccm der Meßflüssigkeit gegen 2,4 ccm im Jodometer. Der Überschuß ergab sich ferner als wachsend mit wachsendem Abstand der

1) Vgl. Jodvoltameter von F. Kohlrausch, Leitfaden, 9. Aufl. p. 379. 1901.

Digitized by Google

Anode von der Flüssigkeitsoberfläche; er war auch vorhanden, wenn die Luft durch den Raum oberhalb der Anode durchgesogen wurde. Er war ferner auch vorhanden in einem Stickstoffstrom, im letzteren Falle aber geringer: 20,5 ccm gegen 4 ccm im Jodometer. Es schien also wahrscheinlich, daß die Bildung von Ozon und durch dieses veranlaßte Jodabscheidung bei dem Überschuß beteiligt war, daß aber außerdem auch der Wasserdampf durch Bildung von Wasserstoffsuperoxyd oder der Stickstoff durch salpetrige Säure mit zu der überschüssigen Jodabscheidung beitrug.

Aus diesen Gründen wurde versucht, den Überschuß zu beseitigen, indem erstens ein kräftiger Wasserstoffstrom durch den Zwischenraum zwischen Anode und Jodkaliumlösung geblasen wurde, und indem zweitens durch Anbringung eines Diaphragmas aus Glas bez. Glimmer, welches auf der Unterseite von der Flüssigkeit benetzt wurde, auf der Oberseite trocken blieb, die Berührungsfläche zwischen Jodkaliumlösung und Dampfraum möglichst verkleinert wurde. Indem beide Maßregeln fortschreitend in verstärkter Weise zur Anwendung gebracht wurden, ergaben sich bei einer Reihe von aufeinander folgenden Versuchen für die Jodabscheidung in der Versuchszelle Zahlen, die immer näher gleich denjenigen im Jodometer wurden und schließlich innerhalb der Grenzen der tritrimetrischen Sicherheit mit diesen übereinstimmten. . . . *Es befolgt also die Jodabscheidung an der Grenze von Lösung und Dampf das Faradaysche Gesetz von den festen elektrolytischen Äquivalenten.*

Eine dieser Versuchsreihe analoge wurde ferner in der Art angestellt, daß mit derselben Versuchsanordnung und mit den nämlichen getroffenen Vorsichtsmaßregeln an Stelle der Anode die *Kathode* als die außerhalb des Elektrolyten befindliche Elektrode angewandt wurde. Es ergab sich auch hier vollkommene Äquivalenz der nach dem Faradayschen Gesetze zu erwartenden Kalilaugenmenge mit der im Voltameter abgeschiedenen Jodmenge.

Für den Fall, daß sich die Anode außerhalb des Elektrolyten befand, lassen sich folgende Schlüsse ziehen:

Die negativ geladenen Jodanionen geben an dieser Grenzfläche ihre Ladungen an den Dampfraum ab und werden selbst

Digitized by Google

im elektrisch-neutralen Zustand abgeschieden. Ob die negativen Elementarquanten der Elektrizität in den Dampfraum hinein als freie Elektronen oder verbunden mit Atomgruppen (Atomionen) hineindringen, bleibt vorläufig dahingestellt, soll aber noch untersucht werden. Man kann sich vorstellen, daß diese negativen Ionen und die von der Anode ausgehenden positiven Ionen die Molekeln des Gases bez. Dampfes durch „Ionenstoß“ [1]) weiter ionisieren. Von den so gebildeten Ionen tritt dann ein Teil zu anderen als den ursprünglichen, neutralen Verbindungen zusammen, z. B. zu Ozon, salpetriger Säure, Wasserstoffsuperoxyd. Die Menge dieser Produkte ist nach diesen Vorstellungen um so größer zu erwarten, je größer der Weg ist, auf welchem die Ionisation durch Ionenstoß stattfindet, wie in der Tat gefunden (s. oben). Der Überschuß an negativen Ionen, der aus der Lösung in den Dampf eintritt, wird an der Anode elektrisch neutralisiert.

Wenn sich die Kathode außerhalb befindet, finden ganz analoge Beziehungen wie oben statt. Die von der Kathode ausgeschleuderten freien Elektronen würde man dann Kathodenstrahlen nennen. Nur kann in diesem Falle der positive Elektrizitätsübergang von Flüssigkeit zu Dampf gar nicht durch Elektronionen, sondern nur durch Atomionen bewirkt sein, wenn wenigstens freie positive Elektronen, die man bisher nicht kennt, überhaupt nicht existieren.

Während des Druckes meiner Dissertation erschienen die Arbeiten der Herren E. Warburg [2]) und A. W. Gray [3]), welche die Ozonisierung des Sauerstoffs durch stille elektrische Entladungen behandeln. Ich bemerke von vornherein, daß die Verfasser dieser Arbeiten hinsichtlich der Ozonbildung, soweit auch ich sie in meiner Untersuchung berührt habe, zu keinen von den meinigen tatsächlich verschiedenen Resultaten kommen (vgl. auch meine Dissertation p. 21, 24 u. p. 25). Hr. E. Warburg verglich die Anzahl von Coulomb, die in seinen drei Versuchsreihen zur Erzeugung von einem Grammäquivalent Ozon

1) J. J. Thomson, Phil. Mag. (5) 50. p. 279. 1900.

2) E. Warburg, Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. zu Berlin vom 11. Nov. 1903. p. 1011—1015; Ann. d. Phys. 13. p. 464. 1904.

3) A. W. Gray, l. c. p. 1016 ff. bes. p. 477.

Digitized by Google

verbraucht wurden, mit der zur elektrolytischen Abscheidung derselben Quantität nach dem Faradayschen Gesetz erforderlichen und fand, daß im letzteren Falle 193—1000 mal soviel Coulomb erforderlich waren. D. h. die Ozonbildung bei der Ausströmung aus Spitzen war stärker als nach dem Faradayschen Gesetz. Daraus zieht Hr. E. Warburg den Schluß, daß die Ozonbildung bei der Spitzenausströmung *nicht* auf einem der Elektrolyse ähnlichen Vorgang beruhe.

Bei meinen Versuchen wurde die Jodabscheidung durch Ozonbildung und ähnliche Produkte aus der Dampfstromstrecke (vgl. Dissertation p. 21 u. p. 25) gleichfalls bedeutend stärker gefunden, als dem Faradayschen Gesetze entsprechen würde. Dementsprechend habe auch ich sie nicht als durch direkte Elektrolyse, sondern als durch „Ionenstoß" der in dem Dampfraum oberhalb des Elektrolyten vorhandenen Ionen gegen die Sauerstoffmolekeln entstanden angenommen (vgl. Dissert. p. 25).

Hr. E. Warburg nimmt die Ozonbildung bei der Spitzenausströmung als vielleicht durch die ozonisierende Wirkung der Kathodenstrahlen und der kurzwelligen, ultravioletten Strahlen hervorgerufen an, die beide bei der stillen Entladung auftreten und die Ursache der Ozonbildung sein können. Was nun zunächst die ionisierende und ozonisierende Wirkung ultravioletten Lichtes betrifft, die zuerst von R. v. Helmholtz und F. Richarz[1]) vermutet wurde, damals gegen die Annahme der Zerstäubung durch Hrn. P. Lenard und M. Wolf[2]), welche ionisierende und ozonisierende Wirkung dann aber später von anderen und von P. Lenard[3]) selbst bewiesen wurde, so ist die ultraviolette Strahlung, die bei der Entladung auftritt, doch wohl als so entstanden zu denken, daß bei der Ionisation diejenigen Erschütterungen der Elementarquanten erfolgen, welche ultraviolette Strahlung hervorrufen. Insofern wäre dann die sekundäre Ionisation und Ozonisation durch ultraviolettes Licht eine Folge der primären Ionisation bei der Entladung, welche Ionisation aber auch direkt primär zur Ozonbildnng führen kann.

1) R. v. Helmholtz u. F. Richarz, Wied. Ann. **40**. p. 186 bis 188. 1890.

2) P. Lenard u. M. Wolf, Wied. Ann. **37**. p. 447—451. 1889.

3) P. Lenard, Ann. d. Phys. **1**. p. 486; **3**. p. 298. 1900.

Digitized by Google

Was zweitens die ozonisierende Wirkung der Kathodenstrahlen betrifft, so ist diese ein spezieller Fall und nur der Bezeichnung nach verschieden von der im vorstehenden angenommenen Ozonisation durch Ionenstoß. Denn die Kathodenstrahlen sind ja eine Art von Ionen, nämlich speziell freie negative Elektronen.

Die Möglichkeit des Zutreffens der Warburgschen Erklärung ist also teils als einer sekundären Folge der Ionisation ohne weiteres zuzugeben, teils stimmt sie mit der vorstehenden überein. Andererseits ist jedoch kein Grund vorhanden, weshalb nicht auch primäre Ionisierung einiger Sauerstoffmolekeln und dann weiter sekundär der Ionenstoß gegen die Sauerstoffmolekeln an der Ozonerzeugung beteiligt sein solle. Vielleicht trifft sowohl die Warburgsche Heranziehung des ultravioletten Lichtes als die vorstehende Erklärung durch Ionisation und Ionenstoß im allgemeinsten Sinne gleichzeitig zu.

II. Der zweite untersuchte Fall knüpft an die von F. Richarz untersuchte, dem Leidenfrostschen *Phänomen* ähnliche Erscheinung an, daß bei großer Stromdichtigkeit eine elektrolytische Flüssigkeit *an der Elektrode* bis zum Verdampfen erhitzt wird,[1]) so daß sich um die Elektrode herum eine Dampfhülle bildet, und der Strom weiterhin, um von der Flüssigkeit zur Elektrode zu gelangen, diese Dampfhülle durchsetzen muß. Daß also hier eine Elektrolyse durch die Dampfhülle hindurch stattfindet, darauf hat Hr. F. Richarz[2]) auch schon früher aufmerksam gemacht. Hr. W. Ziegler[3]) hat durch Temperaturmessungen nachgewiesen, daß die Bildung der Dampfhülle in der Tat immer gerade dann eintritt, wenn der Siedepunkt erreicht ist. Dabei ist es gleichgültig, welches die Ursachen der starken Erhitzung der Flüssigkeit sind: Ob bloß die Stromwärme, oder auch Peltierwärme, auf welche Hr. F. Richarz[4])

1) F. Richarz, Sitzungsber. Niederrhein. Ges. p. 84. Bonn 1890; Wied. Ann. **39.** p. 231. 1890; **47.** p. 579. 1892.

2) F. Richarz, Beibl. **15.** p. 596. 1891.

3) W. Ziegler, Inaug.-Dissertation, Greifswald 1897; Wied. Ann. **63.** p. 261. 1897.

4) F. Richarz, Wied. Ann. **63.** p. 266. 1897.

Digitized by Google

ebenfalls schon hingewiesen hat. Bekanntlich liegt das erwähnte Phänomen den selbsttätigen elektrolytischen Stromunterbrechern zugrunde.

Mit einer Versuchsanordnung, welche in meiner Dissertation näher beschrieben ist, habe ich die aus 40 proz. *Schwefelsäure* abgeschiedenen elektrolytischen Produkte gemessen, wenn an einer der Elektroden *bei großer Stromdichtigkeit* das Phänomen erzeugt war. Es ergab sich jedesmal, daß an *dieser* Elektrode außer dem der normalen Elektrolyse entsprechenden Gase ein Überschuß entwickelt war, der nach den Untersuchungen von Wehnelt[1]) vermutlich aus Knallgas bestand. Um diesen zu beseitigen und die Menge des Restes bestimmen zu können, wurden in das obere Ende der Eudiometerröhre, in welcher das Gas aufgefangen wurde, zwei Platindrähte eingeschmolzen, die mit den Polen eines kleinen Induktoriums verbunden wurden. Wenn nach beendigter Elektrolyse die Entladungen des letzteren in Tätigkeit traten, fand zwar keine Explosion des Knallgasüberschusses statt; denn er war dazu zu stark verdünnt durch die Menge des normalen elektrolytischen Gases. Aber der Funkenstrom des Induktoriums verbrannte langsam das Knallgas.

Es wurden Versuche gemacht, sowohl wenn das Phänomen an der Anode als auch wenn es an der Kathode hervorgerufen war. Bei allen Versuchen ergab sich, daß durch die fortschreitende Beseitigung des Knallgasüberschusses die Gasvolumina an beiden Elektroden asymptotisch sich der Äquivalenz näherten; völlige Äquivalenz war nicht zu erwarten, da die Verbrennung des allerletzten Restes der Knallgasbeimischung nur außerordentlich langsam geschehen kann.

In meiner Dissertation p. 37 habe ich durch die starke Fluoreszenzerregung (auch durch eine Woodsche Platte hindurch) schon die starke Erzeugung von ultraviolettem Licht in der Dampfhülle der Elektrode nachgewiesen.

Eine interessante Beobachtung kann man häufig an der

1) A. Wehnelt, Elektrotechn. Zeitschr., Heft 4. p. 76. 1899; Wied. Ann. 68. p. 232. 1899; A. Voller u. B. Walter, Fortschritte auf dem Gebiet der Röntgenstrahlen 2. p. 181. 1898/99; Wied. Ann. 68. p. 526. 1899.

Digitized by Google

Elektrode machen, die von der Dampfhülle umgeben ist. An der Stelle, welche der Versuchsanordnung zufolge Sitz der größten Stromdichtigkeit und damit der stärksten Erhitzung ist, tritt von Zeit zu Zeit lebhafteres Leuchten auf, welches sich von dieser Stelle aus langsam längs des ganzen Drahtes fortpflanzt, um dann wieder für einige Zeit dem nur im Dunkeln gut erkennbaren, schwachen beständigen Leuchten der stromdurchflossenen Dampfhülle Platz zu machen. Vermutlich sind dies wohl Entzündungen des in der Dampfhülle gebildeten Knallgases.

Wir können die Versuche über die Elektrolyse der verdünnten Schwefelsäure bei großer Stromdichtigkeit ganz ähnlich deuten, wie die Versuche mit der Jodkaliumlösung. Es kann dabei aber gegenüber jenen der Unterschied vorhanden sein, daß die Neutralisierung der Flüssigkeitsionen nicht an der Grenzfläche von Flüssigkeit und Dampf stattfände, sondern an der Metallelektrode selbst. Daß in dem Dampfraum um die Elektrode herum nicht bloß Wasserdampf vorhanden ist sondern Schwefelsäuredampf, riecht und sieht man an den entweichenden weißen Dämpfen, die besonders stark sind, wenn das Phänomen an der Anode hervorgerufen ist, an welcher also SO_4- oder SO_4H-Ionen anzunehmen wären. Der Knallgasüberschuß ist als durch Ionisation durch „Ionenstoß" entstanden zu denken (vgl. p. 577), analog der im ersten Teil besprochenen Bildung von Ozon etc.

Wenn nämlich die bei vorhandenem Phänomen in den Dampfraum gelangenden Säurerest- bez. Wasserstoff-Ionen infolge ihrer mitgeführten Wucht auf die Wasserdampfmolekeln auftreffen, so setzen sie nach Zertrümmerung derselben Knallgas in Freiheit.

Dieser Vorgang im Dampfraum ist als ein eigentlich elektrolytischer nicht zu betrachten.[1]) Nach Beseitigung des von ihm herrührenden Knallgasüberschusses zeigen nach meinen obigen Messungen die von dem eigentlichen elektrolytischen Prozeß herrührenden Sauerstoff- bez. Wasserstoffmengen ebenfalls wiederum Bestätigung des Faradayschen Gesetzes.

1) Prinzipiell ihm ganz ähnlich wäre übrigens die durch Radiumstrahlung hervorgerufene Dissoziation von Wasser.

Die galvanische Polarisation, welche das Äquivalent der Freienergieänderung darstellt, muß durch die Bildung eines Knallgasüberschusses vergrößert werden. Ihr Nachweis wird indessen durch die gleichzeitig stattfindenden Widerstandsänderungen der Zelle sehr erschwert sein.

An dieser Stelle möchte ich nicht unerwähnt lassen, daß, wie Hr. E. Warburg[1]) zuerst fand, bei der Elektrolyse von *verdünnter* H_2SO_4 bei hoher Temperatur neben den normalen Abscheidungsprodukten Sauerstoff und Wasserstoff Schwefelbildung und Schwefelwasserstoffentwickelung auftreten.

A. Geuther[2]), der eine Elektrolyse mit *konzentrierter* Schwefelsäure vornahm, erhielt ebenfalls neben Wasserstoff an der Kathode Schwefel. Auch er glaubt, diese Erscheinung dem Einflusse erhöhter Temperatur zuschreiben zu müssen.

Die vor kurzem von Hrn. E. Gehrcke[3]) in dieser Hinsicht angestellten Versuche ergaben, daß bei der Elektrolyse mit verdünnter Schwefelsäure unter gewissen Umständen neben den normalen Abscheidungsprodukten auch Schwefelwasserstoff, Schwefel und schweflige Säure entstehen können.

Auch bei meinen oben beschriebenen Versuchen trat an der Elektrode, die das Phänomen zeigte, einerlei ob dieselbe Anode oder Kathode war, Abscheidung von Schwefel auf, der sich in Gestalt eines feinen, schmutziggelben Pulvers am Boden des elektrolytischen Behälters absetzte.

Die Abscheidungen von Schwefel bez. Schwefelwasserstoff sind vielleicht wie der oben erwähnte Knallgasüberschuß infolge des Ionenstoßes im Dampfraum entstanden, wenn dort, wie wahrscheinlich, Schwefelsäuredampf vorhanden ist.

Zwischen den Versuchen von Hrn. Gehrcke und den von mir angestellten besteht insofern ein wesentlicher Unterschied, als Hr. Gehrcke mit sehr geringen Stromintensitäten (etliche Tausendstel von Amp.) experimentierte, während meine Ver-

1) E. Warburg, Pogg. Ann. **135**. p. 114—120. 1868.

2) A. Geuther, Ann. d. Chem. u. Pharm. **109**. p. 129—135. 1859.

3) E. Gehrcke, Verhandl. d. Deutsch. Physik. Gesellsch. **5**. Nr. 15. 1903; ausgegeben am 15. August, am gleichen Tage wie der Bericht über den Vortrag von F. Richarz; s. oben p. 574.

Digitized by Google

suche mit verhältnismäßig großen Stromintensitäten (ca. 1 bis 2 Amp.) ausgeführt wurden. Auch sind die von Hrn. Gehrcke erhaltenen Schwefelabscheidungen in anbetracht der geringen Stromstärke relativ bei weitem größer als die von mir bei großer Stromintensität gefundenen. Bei meinen Versuchen waren daher die Schwefelmengen ganz unerheblich gegenüber den großen Mengen abgeschiedenen Knallgases, und meine Resultate werden keineswegs durch die geringe Schwefelabscheidung berührt.

(Eingegangen 2. Februar 1905.)

Digitized by Google

10. *Untersuchung eines von Breithaupt und Sohn im Jahre 1903 gebauten Kathetometers; von Alfred Lotze.*

Im Auftrag von Hrn. Prof. Dr. Koch untersuchte ich Ende letzten Jahres ein von Breithaupt und Sohn für das Physikalische Institut der kgl. Technischen Hochschule in Stuttgart gebautes Kathetometer. Dasselbe hat im wesentlichen dieselbe Konstruktion wie das schon 1878 von Hrn. Gerland[1]) untersuchte, jedoch mit folgenden Verbesserungen: die zur Justierung des Prismas bestimmte Anlagelibelle ist mit einer Festklemmvorrichtung versehen, wodurch ein beim Anlegen auftretendes Verstellen unmöglich wird; die Mikrometerschraube an der Neigungsvorrichtung ist mit einer mikrometrischen Teilung versehen; ferner kann der Faden im Fernrohr mittels einer Mikrometerschraube gehoben und gesenkt werden, um eine feinere Einstellung des Fernrohres zu ermöglichen.

Zunächst prüfte ich die Kanten des Prismas, das dem Fernrohrschlitten als Führung dient, auf ihre Parallelität und Geradlinigkeit. Die hierbei angewandte Methode ist die von Hrn. Gerland: der Schlitten wurde frei sinken gelassen, von 5 zu 5 cm vorsichtig und leicht festgeklemmt und der Stand der Fernrohrlibelle abgelesen. Die Tabelle p. 585 gibt die Ablesungen von 13 Beobachtungsreihen wieder. In derselben sind nur die Einstellungen des rechten Endes der Libellenblase angegeben, da die Größe der Blase innerhalb der Fehlergrenze konstant blieb und hier ja nur die Änderungen ihrer Lage in Betracht kommen.

Zur weiteren Beurteilung der Tabelle sei noch bemerkt, daß einer Verschiebung der Libellenblase um einen Teilstrich eine Drehung des Fernrohres um ca. 18″ entspricht. Die größte in der Tabelle auftretende Schwankung der Richtung des Fernrohres ist die, einer Verschiebung um 1,4 Teilstriche entsprechende, von ca. 25″. Hieraus würde bei Nichtberück-

1) E. Gerland, Wied. Ann. 4. p. 299. 1878.

Digitized by Google

Abgelesene Skalenpunkte	Stand der Fernrohrlibelle													Mittelwert
0	3,7	3,7	3,6	3,7	3,7	3,7	3,7	3,6	3,6	3,5	3,6	3,6	3,6	3,64 ± 0,02
5	3,6	3,7	3,6	3,7	3,7	3,7	3,6	3,6	3,6	3,6	3,6	3,6	3,6	3,63 ± 0,01
10	3,7	3,9	3,8	3,8	3,8	3,7	3,7	3,7	3,7	3,7	3,8	3,7	3,7	3,75 ± 0,02
15	3,8	4,0	3,9	3,9	3,9	4,0	3,9	3,8	3,8	3,7	3,9	3,8	3,8	3,86 ± 0,02
20	3,9	4,1	3,9	4,0	4,0	4,0	4,0	3,9	3,8	3,9	4,0	4,0	4,0	3,96 ± 0,02
25	3,9	4,1	4,0	4,0	4,0	4,1	4,0	4,0	4,0	4,0	4,1	4,1	4.1	4,03 ± 0,02
30	4,2	4,3	4,2	4,2	4,2	4,2	4,3	4,2	4,2	4,2	4,3	4,4	4,3	4,25 ± 0,02
35	4,3	4,4	4,3	4,4	4,4	4,4	4,4	4,3	4,2	4,2	4,5	4,5	4,5	4,29 ± 0,03
40	4,2	4,4	4,3	4,3	4,3	4,3	4,4	4,2	4,3	4,2	4,4	4,5	4,4	4,32 ± 0,03
45	4,3	4,3	4,3	4,4	4,4	4,4	4,4	4,3	4,3	4,3	4,5	4,5	4,5	4,38 ± 0,02
50	4,2	4,4	4,3	4,4	4,4	4,5	4,6	4,4	4,4	4,3	4,5	4,6	4,5	4,40 ± 0,03
55	4,2	4,5	4,5	4,5	4,6	4,6	4,6	4,4	4,4	4,4	4,5	4,6	4,5	4,48 ± 0,03
60	4,1	4,4	4,4	4,4	4,4	4,5	4,6	4,4	4,3	4,3	4,4	4,5	4,4	4,39 ± 0,03
65	4,1	4,3	4,3	4,5	4,5	4,5	4,5	4,4	4,3	4,3	4,4	4,5	4,4	4,38 ± 0,03
70	4,2	4,4	4,4	4,5	4,5	4,6	4,6	4,4	4,4	4,4	4,5	4,6	4,5	4,46 ± 0,03
75	4,3	4,5	4,6	4,6	4,6	4,7	4,7	4,5	4,5	4,5	4,6	4,6	4,6	4,56 ± 0,03
80	4,4	4,7	4,7	4,7	4,8	4,8	4,9	4,7	4,7	4,7	4,7	4,7	4,8	4,72 ± 0,03
85	4,4	4,8	4,8	4,8	4,8	4,8	4,9	4,7	4,8	4,7	4,9	4,9	4,9	4,78 ± 0,04
90	4,4	4,7	4,8	4,7	4,7	4,7	4,8	4,7	4,7	4,7	4,8	4,8	4,8	4,72 ± 0,03
95	4,2	4,5	4,6	4,6	4,7	4,7	4,7	4,5	4,5	4,4	4,6	4,6	4,6	4,55 ± 0,04
100	4,3	4,7	4,7	4,7	4,7	4,7	4,8	4,6	4,7	4,6	4,6	4,7	4,6	4,65 ± 0,03

Digitized by Google

sichtigung des Libellenstandes ein Maximallängenfehler von 0,25 mm folgen, wenn die zu messende Länge in 2 m Abstand vom Fernrohr sich befindet. Da jedoch der Stand der Fernrohrlibelle auf 0,1 Teilstriche genau abgelesen werden kann, so wird unter obigen Umständen, d. h. bei 2 m Abstand, und nach Anbringung der entsprechenden Korrektion die Längenmessung auf 0,02 mm genau.

Um nun den silbernen in das Prisma eingelassenen Maßstab selbst zu prüfen, wurde ähnlich wie bei der Kalibrierung eines Thermometers verfahren: Es wurde nämlich ein und dieselbe Länge parallel dem Maßstab verschoben und mit den entsprechenden Stücken des Maßstabes verglichen. Hierzu diente ein Glasmaßstab, ebenfalls von Breithaupt und Sohn, auf dem im Abstand von ca. 5 cm zwei feine Striche eingeritzt waren. Derselbe wurde an dem Schlitten eines zweiten Kathetometers befestigt und dem zu prüfenden Maßstab parallel (d. h. vertikal) gestellt. Dann wurde der Glasmaßstab durch Verschieben des Schlittens, an dem er befestigt war, nacheinander angenähert in die Lage 0—5, 5—10, 10—15 cm etc. gebracht, das Fernrohr des zu prüfenden Kathetometers auf die beiden Striche eingestellt und die beiden Stellungen seines Schlittens am Maßstab abgelesen. Der Maßstab selbst ist in Millimeter geteilt, während der Nonius auf 24 Teilstriche des Maßstabes 25 solche hat, so daß direkt nur auf 0,04 mm abgelesen werden kann. Zur genaueren Einstellung dient das schon erwähnte Okularmikrometer des Fernrohres: Dasselbe trägt einen senkrechten Schlitten mit verschiebbarem horizontalen Faden und eine Schraube mit einer Trommel, die mit einer Teilung versehen ist. Ist der 0,04 mm angebende Nonius auf der Hauptskale eingestellt und abgelesen, aber der genaue Einstellungspunkt (des Objektes) noch nicht ganz erreicht, so wird der verschiebbare Faden mit der Trommel eingestellt und die Differenz an letzterer abgelesen. Auf diese Weise können noch 0,01 mm abgelesen werden. Die Entfernung des Glasmaßstabes vom Fernrohrobjektiv betrug 20 cm.[1]) Die größte Schwankung der Libellenblase zwischen zwei solchen

1) Dem Instrument sind drei Objektivlinsen beigegeben: für 20 cm, 50 cm und für sehr große Gegenstandsweite.

Digitized by Google

Stand des Schlittens in cm			Summe der drei Differenzen	Mittlere Differenz
0,015	0,016	0,017	15,005	5,002
5,018	5,018	5,017		
5,025	5,026	5,026	14,999	5,000
10,024	10,026	10,026		
10,027	10,027	10,027	15,003	5,001
15,028	15,028	15,028		
15,023	15,024	15,023	15,009	5,003
20,026	20,027	20,026		
20,022	20,022	20,023	15,005	5,002
25,024	25,024	25,024		
25,023	25,023	25,022	15,005	5,002
30,025	30,024	30,024		
30,023	30,025	30,024	15,002	5,001
35,025	35,024	35,025		
35,022	35,024	35,023	15,008	5,003
40,026	40,025	40,026		
40,022	40,023	40,023	15,005	5,002
45,025	45,025	45,023		
45,027	45,026	45,027	15,002	5,001
50,027	50,028	50,027		
50,025	50,026	50,027	15,008	5,003
55,029	55,029	55,028		
55,025	55,024	55,024	15,001	5,000
60,025	60,025	60,024		
60,021	60,021	60,021	15,003	5,001
65,022	65,022	65,022		
65,019	65,019	65,018	15,002	5,001
70,019	70,019	70,020		
69,998	70,000	69,999	15,005	5,002
75,001	75,000	75,001		
75,012	75,010	75,010	15,000	5,000
80,010	80,010	80,012		
80,011	80,012	80,011	15,009	5,003
85,013	85,015	85,015		
85,008	85,009	85,009	15,000	5,000
90,009	90,008	90,009		
90,007	90,008	90,008	14,998	4,999
95,007	95,007	95,007		
95,006	95,007	95,006	15,006	5,002
100,008	100,009	100,008		

Digitized by Google

zusammengehörigen Einstellungen, im Abstand von ca. 5 cm voneinander, betrug 0,2 Teilstriche, was bei der geringen Entfernung des Glasmaßstabes nur einen Fehler von 0,004 mm in der zu messenden Länge zur Folge hat, der für die Tabelle auf p. 587 vernachlässigt werden kann. Wie aus dieser Tabelle zu ersehen, schwankt die Länge des Glasmaßstabes, ausgedrückt in Teilen des Kathetometermaßstabes, von 4,999 bis 5,003 cm. Nimmt man den Mittelwert 5,001 cm, so weichen die übrigen Werte hiervon nur um höchstens $\pm 0{,}02$ mm ab. Deshalb ist von der Aufstellung einer Korrektionstabelle Abstand genommen worden, weil ja diese Abweichungen die Fehlergrenze nicht überschreiten. Eine Bestimmung der absoluten Länge des Kathetometermaßstabes konnte ich nicht ausführen, da mir ein geeichtes Metermaß nicht zur Verfügung stand.

Aus diesen Messungen ist wohl ersichtlich, daß das Instrument allen Anforderungen, die man an dasselbe stellen kann, durchaus Genüge leistet.

Stuttgart, Physikal. Institut, Januar 1905.

(Eingegangen 1. Februar 1905.)

Digitized by Google

11. *Zur Theorie der Strahlung in bewegten Körpern. Berichtigung;* von *Fritz Hasenöhrl.*

Ich habe in einer kürzlich erschienenen Arbeit gleichen Titels[1]) den Begriff einer scheinbaren Masse der Hohlraumstrahlung aufgestellt und als Wert derselben die Größe

$$\frac{8}{3}\,\frac{h\,\varepsilon_0}{c^2}$$

angegeben[2]), worin $h\,\varepsilon_0$ der Betrag der im ruhenden Hohlraum enthaltenen Strahlungsenergie, c die Lichtgeschwindigkeit ist. Und zwar war dieser Wert nur bei Vernachlässigung von Größen von der Ordnung β^4 an gültig.

Nun hat Hr. M. Abraham die Liebenswürdigkeit gehabt, mir brieflich eine neue Methode zur Berechnung dieser Masse mitzuteilen, welche jedoch ein anderes Resultat liefert.

Ich gebe die einfache Methode des Hrn. Abraham hier, mit dessen Erlaubnis, an, wobei ich die Bezeichungsweise meiner zitierten Arbeit verwende. Die totale relative Strahlung ist im bewegten Hohlraum durch

$$2\,\pi\,i\,\sin\psi\,d\psi = 2\,\pi\,i_0\,\frac{c}{c'\cos\alpha}\,\sin\psi\,d\psi$$

gegeben.[3]) Es entspricht derselben eine absolute Strahlung

$$(1)\qquad 2\,\pi\,i_0\left(\frac{c}{c'}\right)^4\sin\varphi\,d\varphi.^4)$$

Nun ist nach Hrn. Abraham die Dichte der elektromagnetischen *Bewegungsgröße* gleich der absoluten Strahlung dividiert durch c^2.[5]) Wollen wir daher die gesamte in die

1) F. Hasenöhrl, Ann. d. Phys. 15. p. 344. 1904.
2) l. c. p. 363. Gleichung (32).
3) l. c. p. 355. Gleichung (25).
4) l. c. p. 350. Gleichung (10).
5) M. Abraham, Ann. d. Phys. 14. p. 244. 1904.

Digitized by Google

Bewegungsrichtung des Systems fallende, im Hohlraum enthaltene elektromagnetische Bewegungsgröße berechnen, haben wir den Ausdruck (1) mit $\cos\varphi$ zu multiplizieren, bezüglich φ von 0 bis π zu integrieren und das Resultat mit dem Volumen des Hohlraumes h zu multiplizieren. Setzen wir noch für c' seinen Wert[1]) ein, so wird die Bewegungsgröße

$$G = \frac{2\pi i_0}{c^3} h \int_0^\pi \frac{\sin\varphi\cos\varphi\, d\varphi}{(1+\beta^2-2\beta\cos\varphi)^2}$$

$$= \frac{\varepsilon_0 h}{c}\left(\frac{1}{2\beta}\frac{1+\beta^2}{(1-\beta^2)^2} - \frac{1}{4\beta^2}\log\frac{1+\beta}{1-\beta}\right).$$

Nun ist die longitudinale elektromagnetische Masse durch $\frac{1}{c}\frac{dG}{d\beta}$ gegeben[2]); also wird dieselbe, bei Vernachlässigung der höheren Glieder, gleich

$$\frac{4}{3}\frac{h\varepsilon_0}{c^2}.$$

Es ist dies genau die Hälfte des von mir angegebenen Wertes.

Nachdem vergebens nach einem prinzipiellen Unterschied gesucht worden war, fand ich, daß diese Differenz von einem Rechenfehler herrührt, den ich leider in meiner Arbeit begangen habe. Auf p. 362, Zeile 6 von oben soll nicht

$$\frac{2\beta_1}{c^3(1-\beta_1^2)^2}\int_0^{\pi/2}\ldots \quad \text{stehen, sondern} \quad \frac{4\beta_1}{c^3(1-\beta_1^2)^2}\int_0^{\pi/2}\ldots,$$

daher ist die bei Beschleunigung des Systems um δ_τ von den Wänden des Hohlraumes aufgenommene Wärme

$$Q = h\varepsilon_0\left(\varkappa_1 - 2\delta\beta\frac{\partial\varkappa_1}{\partial\beta}\right);$$

da ferner die Wände indessen die Wärme $h\varepsilon_0\varkappa_1$ abgegeben haben, können wir sagen, daß die Wände des Hohlraums bei der Beschleunigung um δ_τ in Summe die Wärme

$$2h\varepsilon_0\delta\beta\frac{\partial\varkappa}{\partial\beta} = 2h\varepsilon_0\delta\varkappa$$

abgegeben haben.

---

1) F. Hasenöhrl, l. c. p. 347. Gleichung (1).
2) M. Abraham, Ann. d. Phys. 10. p. 150. (Gl. 16a) 1903.

Digitized by Google

Daher stammt von der gesamten strahlenden Energie im bewegten Hohlraume:

$$h\,\varepsilon_0\,(1-\beta^2)^{-2} \quad \left(= h\varepsilon_0\,(\varkappa+\tau)\right)$$

der Betrag $(2\,\varkappa - 1)$, also

$$h\,\varepsilon_0\left(\frac{\beta^2}{1-\beta^2} + \frac{1}{2\beta}\log\frac{1+\beta}{1-\beta}\right) = \varkappa'\,h\,\varepsilon_0$$

aus dem Wärmevorrat der Wände, während der Betrag

$$h\,\varepsilon_0\left((1-\beta)^{-2} - \varkappa'\right) = h\,\varepsilon_0\left(\frac{1-\beta^2+\beta^4}{(1-\beta^2)^2} - \frac{1}{2\beta}\log\frac{1+\beta}{1-\beta}\right) = \tau'\,h\,\varepsilon_0$$

aus Arbeit gewonnen ist.

Dieses Resultat stimmt nun vollkommen mit dem des Hrn. Abraham überein. Denn die Arbeit, die aufgebraucht wurde, um das System auf eine bestimmte Geschwindigkeit zu bringen, berechnet sich aus der Bewegungsgröße durch

$$\int w\,dt\,\frac{dG}{dt} = \int_0^\beta w\,d\beta\,\frac{dG}{d\beta};$$

setzt man hierin für G seinen Wert ein, so liefert die Integration in der Tat den Wert $h\,\varepsilon_0\,\tau'$.

Vernachlässigt man Größen von der Ordnung β^4 an, so ist

$$\varkappa' = 1 + \frac{4}{3}\beta^2,$$

$$\tau' = \frac{2}{3}\beta^2.$$

(Diese Werte beziehen sich auf quasistationäre, reversible Geschwindigkeitsänderungen; bei plötzlicher Beschleunigung des Systems muß die doppelte Arbeit geleistet werden. In letzterem Falle erhält man also für die scheinbare Masse $\frac{8}{3}\frac{\varepsilon_0}{c^2}$; die diesbezügliche Berechnung, die ich in einer früheren Arbeit[1]) durchgeführt habe, ist vom erwähnten Rechenfehler frei. Doch ist der Begriff einer scheinbaren Masse wohl auf quasistationäre Bewegungen zu beschränken).

Die folgenden thermodynamischen Überlegungen bleiben prinzipiell unverändert; nur muß eben jetzt unter $\varkappa$ der be-

1) F. Hasenöhrl, Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. zu Wien, IIa. **113.** p. 1039. 1904.

richtigte Wert x' verstanden werden. Man kommt aber jetzt zur Lösung des sich ergebenden Widerspruches mit dem zweiten Hauptsatze nicht allein mit der Kontraktionshypothese von Lorentz und Fitzgerald aus, sondern man müßte etwa noch die Hypothese hinzufügen, daß das wahre Emissionsvermögen eines schwarzen Körpers explizit von der Bewegung, und zwar durch den Faktor $1 - \frac{2}{3}\beta^2$ abhängt, eine Hypothese, deren Möglichkeit ich bereits in der erwähnten Arbeit ins Auge gefaßt hatte.

Nimmt man allgemein an, daß infolge der Bewegung die Dimensionen der Materie (in der Bewegungsrichtung) mit λ, das wahre Emissionsvermögen mit σ zu multiplizieren ist, so muß

$$\lambda^{-3/4} \cdot \sigma^{-1} = 1 + \frac{4}{3}\beta^2$$

sein.

Wien, im Jänner 1905.

(Eingegangen 26. Januar 1905.)

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

Digitized by Google

1905. № 4

ANNALEN DER PHYSIK.

VIERTE FOLGE. BAND 16.

1. *Über die Flüssigkeitswärme des Wassers und das mechanische Wärmeäquivalent;* *von C. Dieterici.*

1. Die auf folgenden Seiten mitgeteilten Beobachtungen beziehen sich auf die Bestimmung der Flüssigkeitswärme oder spezifischen Wärme des Wassers und ihre Abhängigkeit von der Temperatur. Es war ursprünglich nur beabsichtigt, die Untersuchung bei hohen Temperaturen, d. h. über 100° auszuführen, da die Technik der Kenntnis dieser Größe bei hohen Temperaturen bedarf und die Jubiläumsstiftung der Deutschen Industrie mir in dankenswerter Weise die Mittel zur Durchführung der geplanten Untersuchung zur Verfügung gestellt hatte. Indessen zwangen mich die Beobachtungen selbst dazu, sie auch auf niedere Temperaturen auszudehnen, und daher ist eine vollständige Untersuchung der Abhängigkeit der spezifischen Wärme des Wassers zwischen 0° und 300° C. ausgeführt. Da aber wiederum die Bestimmung der Flüssigkeitswärme des Wassers bei niederen Temperaturen zu einem Vergleich mit den Beobachtungen über das mechanische Wärmeäquivalent führte, mußte auch diese Größe einer erneuten Untersuchung unterzogen werden.

Die Beobachtungen wurden im Winter 1903/1904 und 1904 bis 1905 ausgeführt; im ersten Winter war mir Hr. Dr. W. Hechler aus Münster behilflich.

Ich will zunächst die eingeschlagene Methode mit allen Vorsichtsmaßregeln, die Resultate und ihre Ergebnisse in möglichster Knappheit darlegen. Eine dann folgende Vergleichung mit den Beobachtungen anderer Forscher führt zu dem erfreulichen Ergebnis, daß eine Übereinstimmung aller neueren Beobachtungen auf geringe Bruchteile eines Prozentes besteht, daß die alte Frage nach der Abhängigkeit der untersuchten Größe von der Temperatur eine, wie ich hoffe, endgültige Be-

Digitized by Google

antwortung gefunden hat und damit der gesamten Kalorimetrie eine für die gegenwärtigen Bedürfnisse jedenfalls völlig genügend zuverlässige Basis gewonnen ist.

2. Die Versuche wurden in der Weise ausgeführt, daß eine abgewogene Quantität Wasser in ein Gefäß — Quarzrohr — eingeschlossen auf eine beliebig gewählte Temperatur erhitzt und dann plötzlich in ein Bunsensches Eiskalorimeter einfallen gelassen wurde. Ein Parallelversuch mit einem leeren Quarzrohr lehrt die Gefäßwärme kennen, die Differenz gibt die von der eingeschlossenen Substanz bei seiner Abkühlung auf 0° abgegebene Wärme.

So einfach diese ja schon oft angewendete Methode ist, so schwierig ist es doch, wirklich zuverlässige Beobachtungen zu erreichen; denn da die von der Substanz getragene Wärme nur durch die Differenz zweier Beobachtungen gewonnen wird, ist es notwendig auch die Gefäßwärme mit großer Sicherheit zu bestimmen. Zur Verringerung des Einflusses der Gefäßwärme wird man natürlich bestrebt sein, den Rohren möglichst geringe Masse zu geben; das ist aber bei hohen Temperaturen nicht mehr ausführbar, denn bei 300° C. ist der Dampfdruck des Wassers rund 100 Atm. und, um solchen Drucken Widerstand zu leisten, muß man die Gefäße starkwandig, also von großer Masse nehmen. Dann überwiegt die Gefäßwärme bei weitem die Substanzwärme und dadurch ist weiter bedingt, daß ein geringer Temperaturfehler, der sonst in Anbetracht des großen Temperaturintervalles nicht ins Gewicht fallen würde, doch wieder von Bedeutung wird, weil er sich in dem Maße stärker für die Substanzwärme geltend macht, als diese kleiner als die Gefäßwärme ist. Hierin liegt ein genereller Nachteil der eingeschlagenen Methode.

Ein zweites die Ergebnisse ungünstig beeinflussendes Moment ist dadurch bedingt, daß stets nur der Integralwert oder der Mittelwert der spezifischen Wärme zwischen t und 0° zur Wahrnehmung gelangt, nicht der Differentialwert oder die (wahre) spezifische Wärme bei t, letztere vielmehr nur durch Differenzbildung der Integralwerte gewonnen werden kann. Dies ist ein gemeinsamer Nachteil aller Kalorifer und Mischungsmethoden. Auch er kommt um so mehr in Betracht, je größer das umfaßte Temperaturintervall ist, denn sehr geringen Ände-

Digitized by Google

rungen des Mittelwertes entsprechen dann schon große Änderungen bei t.

Diesen Nachteilen der Methode steht als Vorzug die große Schärfe der Beobachtung gegenüber, der das Eiskalorimeter fähig ist, und der Umstand, daß man nur eine Temperaturbestimmung nötig hat.

Da die Quarzrohre, in denen das Wasser eingeschlossen war, stets ein größeres Volumen V haben mußten, als die eingefüllte Wassermenge M im flüssigen Zustand bei 0^0, weil sonst die Gefäße durch den enormen Flüssigkeitsdruck auseinander gesprengt worden wären, so gelangt die spezifische Wärme eines Zweiphasensystems von der Masse M und dem Volumen V zur Beobachtung. Nach der in meiner früheren Arbeit abgeleiteten Gleichung:

$$[Q]_0^t = [m\varrho]_0^t + M\int_0^t c_i\, d\vartheta = [m\varrho]_0^t + M c_{im} . t,$$

worin m die vorhandene Dampfmenge, ϱ die innere Verdampfungswärme, c_i die Energieänderung der Flüssigkeit unter dem Sättigungsdruck, also die spezifische Wärme unter Sättigungsdruck vermindert um die verschwindend kleine mit der Flüssigkeitsausdehnung verbundene äußere Arbeit, c_{im} den Mittelwert darstellen, zerfällt die gesamte Substanzwärme $[Q]_0^t$ in zwei Teile, in die Dampfwärme $[m\varrho]_0^t$ und die Flüssigkeitswärme.

Der erstere Teil stellt eine kleine, stets sicher berechenbare kleine Korrektion dar, denn m_t, die bei t^0 C. vorhandene Dampfmenge, ist durch

$$m_t = \frac{V - M v_1}{v_2 - v_1}$$

bestimmt, worin v_2 und v_1 das spezifische Volumen des Dampfes bez. der Flüssigkeit unter dem Sättigungsdruck p_s bei t darstellt, und ferner ist

$$\varrho = \left(\vartheta . \frac{d p_0}{d \vartheta} - p_s\right)(v_2 - v_1)$$

nach bekannter Gleichung der mechanischen Wärmetheorie. Aus dem Produkt $m\varrho$ fällt der Faktor $(v_2 - v_1)$, welcher ja stets die Berechnung der Verdampfungswärme unsicher macht, heraus und es bleibt nur der Faktor $(\vartheta . dp_s/d\vartheta - p_s)$ oder die innere Verdampfungswärme für die Raumeinheit, die aus den Dampfdruckbeobachtungen stets sicher berechenbar ist,

Digitized by Google

und der Faktor $(V - Mv_1)$ bestehen, der, wenn das gesamte Hohlvolumen V des Versuchsrohres vor der Füllung bestimmt und das spezifische Volumen der Flüssigkeit bekannt ist, jederzeit sicher genug angegeben werden kann.

3. Von experimentellen Einzelheiten sei folgendes erwähnt: Die Versuchsrohre wurden, wie bemerkt, aus Quarzrohren, von Heraeus in Hanau bezogen, hergestellt. Quarz wurde gewählt zunächst wegen der bekannten Eigenschaft großer Druck- und Temperaturfestigkeit. In der Tat ist es überraschend, daß man solche Rohre, auf 300° C. erhitzt, plötzlich in die Spülflüssigkeit von 0° im Kalorimeter einfallen lassen kann, ohne daß sie springen, während doch im Moment des Einfallens ein einseitiger innerer Druck von 100 Atm. besteht. Zweitens ist es bekannt, daß so hoch erhitztes Wasser das Alkali des Glases löst; das ist bei Quarz nicht möglich und drittens ist Quarz ein vollkommen homogenes Material und daher kann man sicher sein, daß die an einem leeren Rohr ermittelte spezifische Wärme des Quarzes auch für ein gefülltes Rohr zur Berechnung des Wärmeballastes des Gefäßes angewendet werden kann. Versuche zur Ermittelung der spezifischen Wärme des Quarzes mit verschiedenen Quarzrohren ergaben völlig identische Werte. Man hätte, wie es schon Velten, Louguinine, Schükarew taten, auch Platingefäße anwenden können, um durch die geringe spezifische Wärme des Platins den Wärmeballast des Gefäßes herabzudrücken. Indessen kann man sich leicht ausrechnen, daß um gleiche Druckfestigkeit zu erzielen, die Platinmasse dann so viel mal größer werden muß, als die Quarzmasse, daß das Produkt aus Masse und spezifischer Wärme bei Quarz geringer wird, als bei Platin.

Es kamen drei Sorten von Quarzröhren zur Verwendung; die erste Sorte von nur etwa 0,5 mm Wandstärke, lichte Weite etwa 6—7 mm, Länge etwa 8 cm. Die Rohre können nicht wie Glasrohre völlig kalibrisch und gleicher Wandstärke hergestellt werden, die gemachten Angaben sind also nur näherungsweise gültig. Diese Rohrsorte konnte bis etwa 140°, also bis zu 4 Atm. innerem Dampfdruck benutzt werden.

Eine zweite Rohrsorte von gut 1 mm Wandstärke und nur 5 mm lichter Weite hielt Drucke bis zu 35 Atm. aus, explodierte zum Schaden der Untersuchung bei etwa 240° C.

Digitized by Google

Eine dritte Sorte von etwa 2,5 mm lichter Weite und gleicher Wandstärke konnte bis 300° C. sicher benutzt werden, hielt also den bei 300° bestehenden Dampfdruck von 100 Atm. sicher aus.

Die Rohre wurden am einen Ende rund zugeblasen, nahe dem offenen Ende verjüngt, sorgfältig — selbstverständlich unter Berücksichtigung des Luftauftriebes — gewogen; ihr Hohlraum durch Wägung mit Hg bis zu einer an der Verjüngung angebrachten Marke bestimmt. Das zur Fällung dienende destillierte Wasser wurde aus einem kleinen Entwickelungskolben als Dampf in die Quarzrohre geleitet und in ihnen kondensiert. War Wasser im Überschuß vorhanden, so wurde das noch warme Rohr an die Wasserluftpumpe gesetzt und das überschüssige Wasser verdampft. Im geeigneten Augenblick wurde das Rohr dann an der markierten Stelle mit dem Wasserstoff–Sauerstoff-Gebläse zugeschmolzen, das abgezogene Stück und das gefüllte Stück gewogen. Die Masse des Gefäßes, der Füllung und das Hohlvolumen sind dann durch die drei Wägungen bestimmt. Das Rohr luftfrei gefüllt. Das Behandeln der Quarzrohre in dem Gebläse bietet keine Schwierigkeit, nur muß man beim Zuschmelzen darauf achten, daß man nicht zu schnell das abzuschmelzende Stück abzieht, weil man sonst leicht dünne Quarzfäden auszieht, welche, von der Gebläseflamme fortgeblasen, nachher am Gewicht fehlen. Die Rohre wurden mehrfach wieder aufgeschnitten, neu zusammengeblasen, mit neuer Füllung versehen und je nach dem beabsichtigten Zweck verändert.

Zur Erhitzung der Versuchsrohre dienten Thermostaten, welche elektrisch geheizt wurden. Da die Thermostaten an einem Schnurlauf hängend schnell über das eben geöffnete Kalorimeter gebracht und wieder entfernt werden mußten, war die elektrische Heizung geboten.

Für Temperaturen bis 30° C. diente ein Wasserthermostat aus zwei konzentrischen Messingrohren gebildet, das innere Fallrohr, 40 cm lang, etwa 10 mm lichter Weite, in dem durch einen seitlichen Stift das Versuchsrohr gehalten wurde, das äußere von etwa 8 cm Durchmesser und gleicher Länge. Der Zwischenraum wurde mit Wasser gefüllt, welches durch eine außen aufgewickelte Heizspirale erwärmt wurde, während gleich-

Digitized by Google

zeitig durch zwei in der Außenwand eingelötete Rohre Luft aus dem Beobachtungszimmer (6—10° C.) mit einer Wasserstrahlpumpe in langsamem Strom durchgesaugt wurde.

Während die elektrische Heizung das Wasser erwärmte, sorgte der Luftstrom für Umrühren und Kühlen des Wassers. Bei passendem Regulieren stellte sich jede beliebige Temperatur bis 30° nach 10—12 Stunden her und blieb dann genügend konstant.

Für die Temperaturen 35—150° wurde ein aus Zinkblech hergestellter, den Siedeapparaten ähnlicher Dampfthermostat mit doppelwandigem Dampfmantel und Rückflußkühler, in dem Äther 35°, Schwefelkohlenstoff 45°, Aceton 56°, Methylalkohol 65°, Äthylalkohol 78°, ein konstant bei 87° siedendes Gemisch von Propylalkohol und Wasser, Wasser 100°, Toluol 110°, Chlorbenzol 132°, Brombenzol 156° elektrisch zum Sieden gebracht wurde, benutzt. Für höhere Temperaturen diente ein hart gelöteter aus zwei konzentrischen Kupferrohren hergestellter, dem bei niederen Temperaturen benutzten ähnlich gebauter Flüssigkeitsthermostat, bei dem die eingefüllten Flüssigkeiten Anilin 180°, Toluidin 200°, Methylsalycilat 220°, Isobutylsäureester 240°, Isoamylsäureester 260° und Diphenylamin 300° durch eine kräftige, außen aufgewundene Heizspirale zum Sieden gebracht wurden. Da die Erhitzung auf der ganzen Außenfläche der etwa 30 cm hohen Flüssigkeitssäule stattfand, wurde die Flüssigkeitssäule durch das Sieden selbst lebhaft umgerührt, so daß Temperaturschichten sich nicht ausbilden konnten. Ein oben aufgesetzter Rückflußkühler sorgte für die Kondensation der Dämpfe.

Man kann gewiß durch Anwendung von Druckregulatoren noch besser funktionierende Thermostaten konstruieren; wenn man aber zugleich die Bedingung erfüllen muß, daß der Erhitzungsapparat schnell und leicht über das Kalorimeter gebracht und nach dem Einfallen des Versuchsrohres wieder entfernt werden soll, so ist es nicht möglich, alle zur absoluten Temperaturkonstanz nötigen Vorsichtsmaßregeln zu erfüllen. Es hat aber keinen Zweck, auf der einen Seite die Feinheit des Thermostaten zu vergrößern, wenn man auf der anderen Seite an Feinheit der kalorimetrischen Beobachtung verliert. Denn zur Erreichung der höchsten kalorimetrischen Genauig-

Digitized by Google

keit ist es nötig, daß alle zum Einfallen des Versuchsrohres in das Kalorimeter nötigen Manipulationen in wenigen Sekunden ausgeführt werden, damit das Kalorimeter nicht ganz unkontrollierbare Störungen durch Annäherung des Thermostaten erfährt, und ebenso ist nötig, daß das Versuchsrohr ohne seitlich am Hals des Kalorimeters anzuschlagen, direkt in die kalorimetrische Spülflüssigkeit gleitet. Dazu ist leichte und sichere Beweglichkeit des Thermostaten erforderlich.

Zur Temperaturbestimmung benutzte ich im Winter 1903 bis 1904 die Veränderung eines Platinwiderstandes, welcher zugleich mit dem Versuchsrohr, dieses eng umgebend, in den Heizapparat eingesenkt wurde. Diese Art der Temperaturbestimmung habe ich bei den späteren Versuchen gänzlich zurücktreten lassen und sie durch direkte Temperaturablesung an geeichten Hg-Thermometern ersetzt. Denn abgesehen von der größeren Bequemlichkeit, muß man den Hg-Thermometern aus prinzipiellen Gründen für die hier verfolgten Zwecke den Vorzug geben. Denn wenn in den Thermostaten kleine schnell vorübergehende Temperaturschwankungen durch Siedeverzüge oder sonstige Ursachen vor sich gehen, so nimmt der schnell folgende Platinwiderstand die Momentantemperatur an. Das thermisch viel trägere Versuchsrohr hat aber die Mitteltemperatur und deshalb ist es prinzipiell richtiger, bei diesen Versuchen die Temperatur mit einem Apparat annähernd gleicher thermischer Trägheit zu bestimmen, wie das Versuchsrohr. Das ist bei Hg-Thermometern der Fall; sie wurden stets vollständig in den Thermostaten eingesenkt und nur zum Zweck der Ablesung bis zum Quecksilberstand herausgezogen, so daß die lästige Fadenkorrektion vermieden wurde.

Über die Behandlung des Eiskalorimeters verweise ich auf frühere Arbeiten; die Veränderung des Eismantels wurde nach der von Schuller und Wartha eingeführten Wägungsmethode bestimmt. Erwähnt sei nur folgende neuere Erfahrung: Hat man durch den Boysschen Luftmantel und Reinheit des das Kalorimeter umgebenden Wassers für einen sehr kleinen „Gang", etwa 0,5 oder 1 mg Hg per Stunde gesorgt, so tritt es oft auf, daß der Gang während mehrerer Vorperioden ausbleibt, um bei der dritten oder vierten Periode das wieder mehr zu geben, was in den vorigen Perioden fehlte. Die

Digitized by Google

Ursache liegt darin, daß an der Saugspitze sich der Kontakt mit dem Quecksilber des untergesetzten Gefäßes nicht herstellt. Diese Störung, die nur auftritt bei sehr kleinen Gängen, habe ich dadurch vermieden, daß ich einen Pt-Draht in den oberen Teil der zur Saugspitze führenden Kapillare einschmolz, einen zweiten mit dieser zugleich in das untergesetzte Hg-Gefäß eintauchen ließ. Läßt man dann einen Induktionsschlag eines kleinen Induktionsapparates durch die Saugspitze hindurchgehen, so überwindet man die Kapillarwirkung in der Saugspitze, eine mit Stromquelle eingeschaltete elektrische Klingel zeigt sofort den Eintritt des Kontaktes an. Man hat es mit einer Kohärerwirkung zu tun.

Als Spülflüssigkeit im Kalorimeter wurde Wasser, bei hohen Erhitzungen Petroleum oder eine andere hochsiedende Flüssigkeit verwendet.

4. Von den Resultaten gebe ich zunächst eine abgekürzte Zusammenstellung der mit leeren Quarzrohren ausgeführten Versuche. Da diese nur sekundäres Interesse haben, genügt es die aus 2—4 Versuchen erhaltenen Mittelzahlen anzugeben; die Einzelversuche differierten nur um 0,1—0,2 Proz., nur bei der niedrigsten Temperatur stieg infolge des mehr ins Gewicht fallenden Temperaturfehlers die Differenz der Einzelversuche auf 0,5 Proz.

Die mittlere pro Gramm Quarz und 1° C. eingesogene Hg-Menge q_m bei Abkühlung von der Erhitzungstemperatur auf 0° ergab:

Tabelle 1.

t	q_m beobachtet	q_m berechnet I	q_m berechnet II
18°	2,6453 mg Hg	2,6441	2,6494
56	2,7387	2,7420	2,7480
78	2,7990	2,7987	2,8027
99	2,8543	2,8528	2,8541
125	2,9247	2,9198	2,9153
132	2,9319	2,9377	2,9313
221	3,1291	3,1672	3,1228
241	3,1608		3,1624
261	3,1984		3,1985
303	3,2685		3,2768

Digitized by Google

Für die Temperaturen unter 100° stellt die lineare Interpolationsformel:

(I) $$q_m = (2{,}5977 + 0{,}002577 \,.\, t) \text{ mg Hg}$$

die pro Gramm Quarz und ° C. ausgeschiedenen Hg-Mengen am besten dar, wie die obige Kolumne 3 zeigt. Für höhere Temperaturen genügt es nicht mehr eine lineare Abhängigkeit anzunehmen, die quadratische Formel

(II) $$q_m = 2{,}6011 + 0{,}0027114 \,.\, t - 0{,}000001588\, t^2$$

stellt nach der Kolumne 4 der Tabelle die Beobachtungen bei hohen Temperaturen gut dar.

Die Formel (I) ist bei den folgenden Beobachtungen unter 100°, die Formel (II) von 100° an benutzt, um den jeweiligen Wärmeballast B der Versuchsrohre zu berechnen.

Die spezifische Wärme des Quarzes, bezogen auf die Bunsensche Kalorie, für welche die nachfolgenden Versuche 15,491 mg Hg ergeben, erhält man durch Division mit dieser Zahl. Man hat also nach Formel (II)

$$c_m = 0{,}16791 + 0{,}0001750\, t - 0{,}0000001025 \,.\, t^2$$

und

$$c_t = 0{,}16791 + 0{,}000350\, t - 0{,}0000003075 \,.\, t^2$$

zu setzen.

Die spezifische Wärme des Quarzes ändert sich hiernach in ganz analoger Weise, wie diejenige des Glases nicht genau linear, sondern mit steigender Temperatur langsamer.

Man kann im Zweifel sein, ob die beobachtete Änderung nicht vielleicht einem mit steigender Temperatur wachsenden Wärmeverlust im Moment des Einfallens zuzuschreiben ist, indessen erscheint dieser Zweifel hinfällig, da verschieden gestaltete und verschieden dicke Rohre gleiche Zahlen ergaben, zudem von Pionchon [1]) eine ganz ähnliche Änderung beobachtet ist.

5. Die ersten Versuche beziehen sich auf die Bestimmung derjenigen Quecksilbermenge, welche die mittlere 100°- bis 0°-Kalorie, die stets die Bunsensche genannt werden soll, im Eiskalorimeter zum Einsaugen bringt.

1) Vgl. A. Winkelmann, Handbuch II 2. p. 342. I. Aufl. 1896.

Digitized by Google

Die definitiven Versuche wurden mit vier verschiedenen Versuchsrohren ausgeführt, deren Quarzgewicht Q, Gewicht der Füllung M und Hohlraum V vorweg angegeben sind. Die Tabelle enthält neben der Erhitzungstemperatur das unmittelbar beobachtete Gewicht der eingesogenen Quecksilbermenge, dann die Gangkorrektion und den nach den in Abschnitt 4 gegebenen Formeln berechneten Wärmeballast B des Gefäßes, dann folgt in Milligramm Hg die geringe Verdampfungskorrektion $[m\varrho]_0^t$, nach deren Abzug die Quecksilbermenge Hg_ω übrig bleibt, die durch Division mit Mt die Quecksilbermenge ergibt, welche der mittleren Kalorie entspricht.

	Q	M	V
Rohr 4	2,6922 g	1,9231 g	2,45 cbcm
„ 4a	3,1833	2,5377	3,13
„ 8	2,6564	2,1752	2,53
„ 5	2,9059	0,6546	1,02

Tabelle 2.

Nr.	t	Hg	Korr.	B	$[m\varrho]_0^t$	Hg_ω	Hg_1
4	99,35	3723,4	+4,1	763,6	−2,1	2961,8	15,502
4	99,50	3723,2	+5,7	764,8	−2,1	2962,0	15,480
						Mittel	15,491
4a	100,02	4838,5	+1,8	909,4	−2,3	3928,1	15,476
4a	98,35	4759,0	+1,6	893,0	−2,3	3865,3	15,487
4a	99,38	4810,6	−0,2	903,7	−2,3	3904,4	15,482
						Mittel	15,482
8	99,50	4101,5	+5,5	754,7	−1,1	3351,2	15,484
8	99,12	4089,2	+2,0	751,5	−1,1	3338,6	15,485
8	99,87	4129,9	−2,4	757,7	−1,1	3368,7	15,507
8	100,10	4133,4	+2,0	759,6	−1,1	3374,7	15,499
8	99,85	4124,3	+1,2	757,6	−1,1	3365,6	15,496
						Mittel	15,494
5	99,20	1831,5	+0,4	822,9	−1,5	1007,5	15,520
5	99,92	1842,4	+2,3	829,8	−1,5	1013,9	15,498
5	99,10	1827,7	+1,8	821,9	−1,5	1006,1	15,509
						Mittel	15,509

Digitized by Google

Sämtliche Versuche liegen zwischen 15,476 und 15,520, also innerhalb nicht ganz 0,3 Proz. Die relative Genauigkeit der Versuche ist also jedenfalls zufriedenstellend. Bei der Bildung des Gesamtmittels ist zu berücksichtigen, daß die Versuche mit dem Rohr 5, weil dieses nur eine erheblich kleinere Wassermasse enthielt, nur mit halbem Gewicht in Rechnung zu ziehen sind; man erhält dann als Gesamtmittel

15,491 mg Hg

und kann die relative Genauigkeit dieser Zahl auf 0,05 Proz. annehmen.

Da sie nicht unerheblich von der von Schuller und Wartha gefundenen 15,44[1]) abweicht, welche ich selbst bisher immer angenommen habe, weniger von der von Velten gefundenen 15,47[2]), so entsteht die Frage, ob konstante Fehler vorhanden sind, und in welchem Maße sie das Resultat entstellt haben können. Da die Temperaturbestimmung mit verschiedenen von der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt geeichten Thermometern geschah, kann an einen konstanten Temperaturfehler bei meinen Versuchen nicht gedacht werden, während natürlich ein solcher bei den älteren Beobachtungen nicht ausgeschlossen ist. Eine zweite Ursache für konstante Fehler liegt in der Gefäßwärme B, denn wenn diese auf 1 Proz. ungenau wäre, so würde sie das Resultat der Beobachtungen bei Rohr 4, 4a, 8 mit etwa 0,2 Proz., bei Rohr 5 mit 0,4 Proz. beeinflussen. Nun lagen aber die Einzelbeobachtungen bei Bestimmung der spezifischen Wärme des Quarzes stets innerhalb 0,2 Proz., ihr Mittel kann also auf 0,1 Proz. sicher angenommen werden. Demnach kann die mögliche Unsicherheit der Gefäßwärme nur einen Fehler von 0,02 bez. 0,04 Proz. bedingen. Eine weitere Gewähr dafür, daß das erhaltene Resultat nicht merklich durch einen Fehler der Gefäßwärme beeinflußt sein kann, liegt darin, daß die Versuche mit vier verschiedenen Rohren ausgeführt sind, bei denen die Massen des Gefäßes und der Füllung merklich verschieden waren. Würde ein konstanter Fehler in der spezifischen Wärme des

1) A. Schuller u. V. Wartha, Wied. Ann. 2. p. 368. 1877.
2) A. W. Velten, Wied. Ann. 21. p. 58. 1884.

Digitized by Google

Quarzes liegen, so wäre es nicht möglich, daß die verschiedenen Rohre gleiche Zahlen für die der mittleren Kalorie entsprechende Quecksilbermenge ergeben.

Schuller und Wartha haben nur mit einem Rohre ihre Versuche ausgeführt; es ist wohl möglich, daß bei jenen Bestimmungen ein konstanter Fehler in der Gefäßwärme begangen ist, da die Kontrolle durch ein zweites fehlt. Veltens Versuche liegen zwischen 15,45 und 15,50, greifen also in das Intervall, in dem meine Versuche liegen, über. Es ist wohl nur der geringeren Zahl (6) der Versuche von Velten zuzuschreiben, daß sein Mittel um 0,13 Proz. von dem meinigen abweicht.

Es werden sich aber später noch weitere Beweise dafür beibringen lassen, daß die Zahl 15,491, die ich nach meinen Versuchen im folgenden zugrunde legen muß, nicht wohl mehr als den angegebenen Fehler haben kann.

6. In der folgenden Tab. 3 stelle ich alle weiteren Versuche zusammen. Für die Temperaturbestimmung bis 30° diente ein in 0,1° geteiltes Normalthermometer von Fuess, welches noch 0,01° zu schätzen gestattete, für höhere Temperaturen kamen vier von C. Richter in Berlin bezogene Thermometer in Anwendung, welche in 0,5° geteilt waren, so daß 0,05° C. noch sicher geschätzt werden konnten. Alle Thermometer waren von der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt geeicht. Außer den schon benutzten Röhren 4, 4a, 5, 8 kamen noch die Rohre 6, 7, 9 und 10 zur Anwendung, von denen 6 und 7 bei 240° C. explodierten; ebenso waren die Rohre 1 bis 3 teils durch Explosion, teils durch andere Unglücksfälle zugrunde gegangen. Die Charakteristik der Rohre war:

Nr.	Q	M	V
Rohr 6	2,3015 g	0,7908 g	1,15 ccm
„ 7	2,0699	0,5481	0,80
„ 9	10,6488	0,5334	0,91
„ 10	7,3976	0,3517	0,63

Digitized by Google

Tabelle 3.

Nr.	t^0	$Hg_{beob.}$ mg	Korr. mg	B mg	$[m\varrho]_0^t$ mg	Hg_ω	Hg_1 mg Hg
4a	14,58	693,9	+4,3	122,3	0	575,9	15,565
8	14,56	591,5	+3,9	102,0	0	493,4	15,579
4a	14,59	695,0	+3,8	122,5	0	576,3	15,565
8	14,57	591,6	+3,6	102,1	0	493,1	15,559
	14,58					Mittel	15,567
4a	20,69	983,9	+4,5	174,7	0	813,7	15,498
8	20,69	839,6	+4,3	145,8	0	698,1	15,511
4a	20,70	985,6	+4,0	174,8	0	814,8	15,511
	20,69					Mittel	15,507
4a	24,48	1164,9	+3,5	207,3	0,1	961,0	15,469
8	24,47	994,6	+3,2	172,9	0,1	824,8	15,496
4a	24,63	1173,9	+2,7	208,6	0,1	967,9	15,485
	24,53					Mittel	15,483
4a	29,84	1420,6	+4,6	254,1	0,1	1171,0	15,464
8	29,22	1186,2	+3,8	207,5	0,1	982,5	15,458
4a	29,07	1388,3	+2,6	247,3	0,1	1141,5	15,474
8	28,98	1180,0	+2,4	205,7	0,1	976,6	15,492
	29,28					Mittel	15,472
8	34,60	1410,6	−2,0	246,9	0,1	1161,6	15,433
8	34,65	1410,4	+1,8	247,3	0,1	1164,8	15,454
8	34,60	1410,3	+0,1	246,9	0,1	1163,5	15,468
4a	34,65	1654,2	+1,7	296,4	0,2	1359,3	15,458
4a	34,60	1653,3	+0,4	295,9	0,2	1357,6	15,461
	34,62					Mittel	15,455
4a	45,95	2196,7	+2,0	397,3	0,3	1801,1	15,446
8	45,80	1869,1	+1,8	330,4	0,2	1540,0	15,458
8	45,80	1871,6	+0,5	330,6	0,2	1541,3	15,464
	45,85					Mittel	15,456
4a	55,20	2647,5	+2,0	481,5	0,5	2167,5	15,473
8	55,35	2264,6	+1,8	403,1	0,3	1863,0	15,468
8	56,50	2309,3	+3,2	411,7	0,3	1900,5	15,464
	55,7					Mittel	15,468

Digitized by Google

Tabelle 3 (Fortsetzung).

Nr.	$t°$	$Hg_{beob.}$ mg	Korr. mg	B mg	$[m\varphi]_0^t$ mg	Hg_ω	Hg_t mg H_2
8	64,60	2643,4	+3,7	474,4	0,4	2173,3	15,468
4a	64,65	3105,0	+3,0	568,9	0,7	2538,4	15,472
8	64,65	2648,6	+3,0	474,9	0,4	2176,3	15,472
	64,63					Mittel	15,471
8	78,00	3207,9	0,0	580,5	0,5	2626,9	15,483
8	78,00	3203,9	+3,2	580,5	0,5	2626,1	15,478
5	78,00	1423,7	+2,5	634,7	0,7	790,6	15,483
	78,00					Mittel	15,481
8	87,75	3610,6	+2,8	659,1	0,8	2953,5	15,470
4a	87,80	4238,7	+1,9	789,8	1,6	3449,2	15,480
8	87,75	3612,9	+2,3	659,1	0,8	2955,3	15,480
	87,77					Mittel	15,477
8	109,48	4525,0	+2,1	837,2	1,6	3688,3	15,490
5	109,50	2029,9	+1,0	916,1	2,1	1112,7	15,525
8	109,50	4530,4	+0,3	837,3	1,6	3691,8	15,500
8	110,50	4573,6	+2,5	846,0	1,6	3728,5	15,512
	109,7					Mittel	15,506
8	130,55	5425,5	+1,2	1015,4	2,8	4408,5	15,524
5	130,75	2447,7	+0,5	1112,6	3,9	1331,7	15,559
5	131,00	2450,5	+2,8	1115,0	3,9	1334,4	15,561
	130,75					Mittel	15,548
5	156,05	2955,8	+2,6	1353,9	6,3	1598,2	15,646
5	156,20	2958,4	+4,7	1355,3	6,3	1601,5	15,663
	156,12					Mittel	15,654
5	182,9	3500,2	+3,6	1617,8	10,2	1875,8	15,667
5	182,1	3484,7	+4,7	1609,8	10,2	1869,4	15,682
5	182,8	3499,7	+3,7	1616,8	10,2	1876,4	15,680
	182,6					Mittel	15,676
6	200,25	3926,4	−4,0	1419,7	12,2	2490,5	15,727
5	200,9	3892,9	−6,4	1799,3	12,9	2074,3	15,773
6	200,25	3926,6	−1,7	1419,7	12,2	2493,0	15,743
5	200,30	3874,3	−4,7	1793,1	12,9	2063,6	15,739
	200,4					Mittel	15,745

Digitized by Google

Tabelle 3 (Fortsetzung).

Nr.	t^0	$Hg_{beob.}$ mg	Korr. mg	B mg	$[m\varrho]_0^t$ mg	Hg_∞	Hg_1 mg Hg
5	219,1	4272,3	−1,2	1986,0	16,9	2268,2	15,815
6	221,2	4369,2	−1,9	1590,0	15,3	2762,0	15,790
7	223,1	3390,0	−2,1	1444,1	10,5	1933,3	15,810
5	221,4	4317,6	−3,4	2009,5	17,1	2287,6	15,784
	221,2					Mittel	15,800
10	241,0	6999,3	+5,1	5636,9	20,0	1347,5	15,900
10	241,25	7004,0	+3,2	5643,7	20,2	1343,3	15,850
10	240,8	6999,6	−2,0	5631,7	19,6	1346,3	15,899
10	240,6	6994,5	+0,8	5626,5	19,5	1349,3	15,947
	240,9					Mittel	15,900
10	259,5	7619,6	+2,3	6141,7	23,8	1456,4	15,956
9	259,25	11079,2	+2,3	8826,8	30,9	2233,8	16,081
10	258,25	7578,4	+4,0	6104,5	23,0	1454,8	16,020
10	259,05	7612,0	+0,8	6127,8	23,5	1461,5	16,043
	259,00					Mittel	16,005
10	302,75	9099,7	0,0	7338,0	30,0	1731,7	16,265
10	303,50	9121,8	−0,5	7359,0	30,4	1732,9	16,236
10	303,80	9136,1	−3,4	7367,1	30,9	1734,7	16,237
	303,3					Mittel	16,246

Die relative Genauigkeit der vorstehenden Versuche ist im Durchschnitt 0,2 bis 0,3 Proz., so daß das Mittel auf weniger als 0,1 Proz. genau angesehen werden kann; die absolute Genauigkeit ist aber verschieden; denn bei den niedrigsten Temperaturen macht schon der bei der Temperaturablesung mögliche Schätzungsfehler von 0,01° C. nahezu 0,1 Proz. für das Resultat aus. Daher muß man für die niedrigsten Temperaturen einen Fehler von 0,1 bis 0,2 Proz. zulassen. Am genauesten sind dann die Versuche zwischen 50° und 130°, bei denen der Temperaturfehler zurücktritt und zugleich die Gefäßwärme B klein — etwa ein Viertel — der auf die eingeschlossene Substanz entfallenden Wärme ausmacht. Schon etwas weniger genau sind dann die Versuche zwischen 150 und 220°, weil bei ihnen die Gefäßwärme schon nahezu gleich der Substanz-

Digitized by Google

wärme wird; bei den höchsten Temperaturen 240—300° ist die Gefäßwärme B fast viermal so groß als die Substanzwärme, daher muß man bei diesen Versuchen wohl 0,3 bis 0,5 Proz. Fehler als möglich zulassen.

Bei den höchsten Temperaturen kommt zudem noch eine gewisse Unsicherheit in der Verdampfungskorrektion $[m\varrho]_0^t = (V - Mv_1)(Tdp_s/dt - p_s)$ in Betracht. Denn während der vom Dampfdruck abhängige Faktor genügend sicher aus den Beobachtungen von Ramsay und Young, Batelli und Cailletet und Colardeau[1]) berechenbar ist, bedarf man zur Berechnung des ersten Faktors $(V - Mv_1)$ der Kenntnis des spezifischen Volumens v_1 des flüssigen Wassers unter dem Dampfdruck. Diese Größe ist von Ramsay und Young[2]) bis 270° beobachtet, für 300° ist sie nur durch Extrapolation annähernd zu gewinnen. Dadurch kann auf das Resultat immerhin eine Unsicherheit von etwa 0,1 Proz. entstehen.

Dividiert man die erhaltenen Mittelzahlen durch 15,491, der Quecksilbermenge, welche der mittleren Bunsenschen Kalorie nach Abschnitt 5 entspricht, so erhält man folgende Zahlen für c_m, der mittleren spezifischen Wärme[3]) zwischen t und 0°.

Tabelle 4.

t	c_m	t	c_m	t	c_m
14,58	1,0049	64,63	0,9987	182,6	1,0120
20,69	1,0010	78,00	0,9993	200,4	1,0164
24,53	0,9995	87,77	0,9991	221,2	1,0199
29,28	0,9988	100	1,0000	240,9	1,0264
34,62	0,9977	109,7	1,0009	259,00	1,0332
45,85	0,9977	130,75	1,0037	303,3	1,0487
55,7	0,9985	156,12	1,0105		

Die Tabelle zeigt, daß der Mittelwert der spezifischen Wärme von Zahlen, die größer sind, als die Einheit von nie-

1) Vgl. C. Dieterici, Ann. d. Phys. 15. p. 860—864. 1904.

2) W. Ramsay u. S. Young, Phil. Transact. 1892 A. p. 107—130.

3) Obgleich tatsächlich die Energieänderung unter Sättigungsdruck beobachtet ist, darf doch auch die geläufigere Bezeichnung der spezifischen Wärme angewendet werden, da der Unterschied beider, die äußere Arbeit, verschwindend klein ist.

Digitized by Google

deren Temperaturen beginnend abnimmt, zwischen 35° C. und 45° C. tritt dann deutlich ein Minimum auf, dem ein ganz langsames kontinuierliches Ansteigen bis 100° hin folgt. Die eine Unregelmäßigkeit in dem Anstieg zwischen 45 und 100°, welche sich bei 87° zeigt, ist zu geringfügig, um sie als real anzusehen; sie ist durch die Beobachtungsunsicherheit bedingt. Über 100° C. setzt sich das Wachstum von c_m kontinuierlich und mit wachsendem t zunehmend fort.

Eine Aufzeichnung von c_m als Funktion von t zeigt, daß das Minimum von c_m bei 37,5° C. liegen muß, daß von dieser Temperatur nach zunehmender Temperatur eine erst ganz langsam ansteigende parabolische Kurve die Beobachtungen darstellt, nach niederen Temperaturen hin aber eine steil ansteigende parabolische Kurve. Frühere Beobachter, welche nur das Temperaturintervall 0—100° übersahen, haben sich bemüht, zwischen 0 und 100° die Beobachtungen durch:

$$c_m = c_0 + x \,.\, t + y \,.\, t^2$$

darzustellen und daraus den Verlauf von

$$c_t = c_0 + 2\,x\,t + 3\,y\,t^2$$

zu berechnen. Nun ist aber offenbar, daß weil gerade die Unregelmäßigkeit von c_m zwischen 0 und 100° liegt, es nicht möglich sein kann, c_m durch eine quadratische Gleichung darzustellen. Es gelingt auch nicht, wenn man noch ein weiteres Glied der Gleichung hinzufügt.

Ich habe das angeführte Beobachtungsmaterial nach der Methode der kleinsten Quadrate in verschiedenen Gruppierungen verrechnet, um zu dem Resultat zu gelangen, daß durch die Wahl der zugrunde gelegten Gleichung zweiten oder dritten Grades zu viel Willkür in die Darstellung der Beobachtungen gebracht wird. Schließlich ergab sich folgendes überraschend einfaches Verfahren in möglichstem Anschluß an die Beobachtungen: c_m muß nach den Beobachtungen ein Minimum mit dem Wert 0,9973 bei $t = 37{,}5°$ C. haben; diese zwei Bedingungen und die Definition der Einheit $c_{m\,100{,}0} = 1{,}000$ bestimmen die folgende Gleichung:

$$c_m = 0{,}99827 - 0{,}0000518\,4 \,.\, t + 0{,}0006912 \,.\, t^2$$

welche meine zwischen 35° und 300° liegenden Beobachtungen

Digitized by Google

vollkommen innerhalb der zulässigen Fehler darstellt. Die entsprechende Gleichung für die 'wahre' spezifische Wärme:

$$c_t = 0{,}99827 - 0{,}00010368 \,.\, t + 0{,}0000020736\, t^2$$

gibt bei $t = 25^0$ C. einen minimalen Wert $c_t = 0{,}9970$ und legt die Abhängigkeit der wahren spezifischen Wärme von der Temperatur von 25^0 C. bis 300^0 fest. Für das Temperaturintervall 0^0 bis 35^0 für c_m und 0 bis 25^0 für c_t habe ich ein durch Ausgleichsrechnungen unterstütztes graphisches Interpolationsverfahren angewendet und folgende Tabelle erhalten:

Tabelle 5.

t	c_m	c_t	t	c_m	c_t
0	1,0075	1,0075	120	1,0020	1,0157
5	1,0057	1,0037	140	1,0046	1,0244
10	1,0040	1,0008	160	1,0077	1,0348
15	1,0025	0,9987	180	1,0113	1,0468
20	1,0010	0,9974	200	1,0155	1,0605
25	0,9996	0,9970	220	1,0203	1,0758
30	0,9984	0,9971	240	1,0256	1,0928
35	0,9975	0,9972	260	1,0315	1,1115
40	0,9973	0,9974	280	1,0380	1,1318
50	0,9974	0,9983	300	1,0449	1,1538
60	0,9976	0,9995			
70	0,9980	1,0012			
80	0,9985	1,0032			
90	0,9992	1,0057			
100	1,0000	1,0086			

Während die unter c_m gegebenen Zahlen dieselbe Genauigkeit haben, wie die unmittelbar beobachteten der Tabelle 4, also im Durchschnitt auf 0,1 Proz. genau angesehen werden können, gilt das gleiche nicht für die unter c_t gegebenen Ziffern, welche ja die Differentialquotienten der beobachteten Integralwerte darstellt. Denn solange man gezwungen ist durch eine empirische, theoretisch nicht begründete, Interpolationsformel die Beobachtungen darzustellen, muß notwendig der Differentialquotient eine erheblich größere Unsicherheit haben. Denn in letzter Instanz kommt das Verfahren doch auf eine durch die empirische Gleichung unterstützte Differenzenbildung der Integralbeobachtungen heraus und daher muß der

Digitized by Google

Fehler des Differentialquotienten um so größer sein, als die Differenz klein gegen die Integralbeobachtung ist. Man kann daher die Werte von c_t nur auf etwa 0,3 Proz. sicher ansehen.

Der charakteristische Verlauf der Abhängigkeit der „wahren" spezifischen Wärme c_t von der Temperatur tritt aber deutlich hervor. Von einem relativ hohen Wert bei 0° nimmt c_t bis 25° um etwas über 1 Proz. ab, der Wert $c_t = 1$ tritt bei etwa 12° C. ein. Bei 25° C. hat c_t ein Minimum, um dann mit steigender Temperatur immer stärker zuzunehmen, bis 300° um 15 Prozent. Die energische Zunahme bei hohen Temperaturen ist nach der mechanischen Wärmetheorie infolge der immer stärker zunehmenden Flüssigkeitsausdehnung und der damit verbundenen Zunahme der inneren Arbeit gegen die Kohäsionskräfte zu erwarten und ist in ähnlicher Weise bei CO_2 und Isopentan schon früher von mir beobachtet. Es wäre von hohem theoretischen Interesse gewesen, auch für Wasser die Beobachtungen bis zur kritischen Temperatur zu treiben. Die Absicht scheiterte an den Schwierigkeiten, die es bietet, Temperaturen über 300° auf Bruchteile eines Grades im Thermostaten für lange Zeit konstant zu erhalten, und an den enormen Drucken — bis 200 Atm. — welche das Wasser dann ausübt.

7. Die Tabelle 5 zeigt, daß in dem Temperaturintervall 0—100° die Schwankungen des Wertes von c_t um den Mittelwert nur geringe sind, jedenfalls nicht mehr betragen als höchstens 1 Proz. Mit diesem Ergebnis ist meine frühere Bestimmung des der Bunsenschen Kalorie entsprechenden mechanischen Wärmeäquivalentes $J = 423{,}2 \cdot 10^5$ Erg (umgerechnet auf das internationale Ohm $w = 1{,}063$ S.-E) unvereinbar, denn aus dieser Bestimmung muß man eine Zunahme von c_t bis 100° C. um etwa 3 Proz. erwarten. Bei der damaligen Bestimmung war die Schuller und Warthasche Zahl 15,44 zugrunde gelegt; benutzt man die neu bestimmte Zahl 15,491, so würde J noch um etwa 0,3 Proz. größer werden, was zu noch größeren Widersprüchen führen würde. Es war daher zu schließen, daß in meinen früheren Beobachtungen ein sie entstellender Fehler vorhanden war. Er konnte in der absoluten Bestimmung der elektrischen Größen liegen; diese Vermutung lag nahe, denn zu jener Zeit — vor fast 20 Jahren — waren Vergleichswiderstände für stärkere

Digitized by Google

Ströme nicht erhältlich, man mußte sie sich selbst herstellen, Kompensationsapparate, die heute uns sichere Spannungsmessungen gestalten, existierten nicht, Manganin als Widerstandsmaterial war nicht bekannt, ja selbst die heute in Akkumulatoren gegebene konstante Stromquelle hatte noch nicht Eingang in die Laboratorien gefunden. Es war immer mein Wunsch gewesen, jene Bestimmung von J mit Hilfe der modernen Mittel und der Sicherheit die das Wirken der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt gewährt, zu wiederholen. Die Gelegenheit war hier gegeben. Die Versuche wurden in folgender Weise ausgeführt.

Eine geeignet geschaltete Akkumulatorenbatterie großer Kapazität wurde mit einem geeichten Normalwiderstand von 10 Ohm, welcher sich in einem Petroleumbade konstanter Temperatur befand und einem aus Manganindraht auf ein Metallrohr gewickelten Heizwiderstand von etwa 10 Ohm, welcher in das Eiskalorimeter eingesetzt war, zu einem Stromkreis dem Hauptstromkreis zusammengeschaltet. Mit Hilfe eines ebenfalls geeichten Kompensationsapparates von Siemens & Halske nebst d'Arsonvalgalvanometer und Westonelement wurde nach dem Stromschluß im Hauptkreis, die Spannung sowohl an den Enden des Normalwiderstandes, wie an den Enden des Heizwiderstandes im Kalorimeter abgenommen. Die erste Beobachtung gibt die Stromstärke i im Hauptkreis, die zweite die Spannung e an den Enden des Heizwiderstandes. Eine mit der Normaluhr verglichene Beobachtungsuhr gab die Zeit. Die Versuche vom Winter 1903/04 sind in folgender Tabelle 6 aufgeführt; die Versuche sind mit abwechselnd normaler (+), d. h. in der im Kompensationsapparat vorgesehenen Stromrichtung oder entgegengesetzter (−) Richtung, indem alle Verbindungen umgelegt wurden, ausgeführt, um eventuell mögliche Thermoströme zu eliminieren. Die Bezeichnungen sind wohl von selbst verständlich; nur sei bemerkt, daß die Beobachtung von e und i während der Versuchsdauer in regelmäßigen Zeitintervallen wiederholt und aus ihnen das Mittel genommen wurde, denn es zeigte sich, daß trotz der geringen Stromabnahme und der großen Kapazität der Akkumulatoren doch die Stromstärke während der Versuchsdauer kontinuierlich um einige Tausendstel abnahm.

Digitized by Google

Tabelle 6.

	t sec	$(e\,i)_m$	$e\,i\,t$ 10^7 Erg	$Hg_{beob.}$ mg	Korr. mg	Kalorien	J $\frac{10^5 \text{ Erg}}{\text{Kal.}}$
+	2700	0,098482	265,92	1011,0	−28,7	63,445	419,11
+	„	0,098503	265,95	1010,2	−25,8	63,547	418,52
+	„	0,098473	265,87	995,2	−11,4	63,509	418,64
−	„	0,098522	266,01	993,0	− 8,1	63,579	418,39
						Mittel	418,67
+	1500	0,39289	589,33	2190,3	−13,8	140,50	419,45
−	„	0,39271	589,06	2192,3	−15,8	140,50	419,26
+	„	0,39304	589,56	2181,4	− 6,3	140,41	419,88
−	„	0,39218	588,27	2186,4	−12,8	140,31	419,26
						Mittel	419,46
+	900	0,88016	792,14	2926,7	− 3,9	188,68	419,84
−	„	0,87957	791,61	2926,7	− 4,6	188,63	419,67
+	„	0,87941	791,47	2927,3	− 5,0	188,64	419,56
−	„	0,87928	791,35	2928,8	− 5,9	188,69	419,42
						Mittel	419,62

Die Zahlen jeder Versuchsgruppe zeigen unter sich eine sehr hohe Übereinstimmung; die erhaltenen Mittelzahlen ergeben ein deutliches Wachsen von J; für die geringste Stromstärke $i = 0{,}1$ Amp. ist der kleinste Wert, für $i = 0{,}2$ Amp. in der zweiten Gruppe ein höherer und für $i = 0{,}3$ Amp. in der dritten Gruppe der höchste Wert beobachtet. Die Ursache hierfür ist dieselbe wie diejenige, welche auch die Gangkorrektion so beträchtlich negativ macht. Denn während das Kalorimeter für sich einen kleinen positiven Gang zeigte, trat sofort ein negativer Gang oder Schmelzung im Kalorimeter ein, wenn die Zuleitungsdrähte angelegt waren, obgleich diese auf längere Strecken durch die Eisumhüllungen des Kalorimeters geführt waren, und die Zimmertemperatur doch nur 6—10° C. betrug. Ebenso aber wie trotz so geringer Temperaturdifferenz und so geringer durch Kühlung verringerter Leitung durch die Drähte Wärme zum Kalorimeter zufließt, muß auch Stromwärme durch die Zuleitungsdrähte leicht aus dem mit Petroleum gefüllten inneren Kalorimetergefäß abgeleitet, daher J zu groß gefunden werden. Mit wachsender

Digitized by Google

Stromwärme nimmt daher J zu. Dies ist vermutlich auch der wesentlichste Grund, warum meine früheren Versuche, bei denen Stromstärken 0,25 bis 0,5 Amp. angewendet waren, zu hohe Werte ergaben. Ich war wohl schon damals auf diese Fehlerquelle aufmerksam, glaubte aber, daß sie beseitigt gewesen sei, da die Versuche keine Abhängigkeit des Resultates von der Stromstärke erkennen ließen. Die damalige größere Versuchsunsicherheit von fast 1 Proz. verhinderte es, sie zu erkennen, während heute bei Benutzung der neueren experimentellen Hilfsmittel die relative Genauigkeit so hoch gesteigert werden kann, daß sie deutlich heraustritt. Vollständig diese Fehlerquelle zu beseitigen, ist nicht möglich, weil alle elektrischen Leiter auch Wärmeleiter sind.

Als am zuverlässigsten würden hiernach die Versuche mit geringster Stromstärke der Gruppe I anzusehen sein, wenn nicht bei diesen die große Gangkorrektion einen in Betracht kommenden konstanten Fehler möglich machte. Aus diesem Grunde habe ich im Winter 1904/05 die Versuche noch einmal mit ganz schwachen Strömen 0,046 und 0,069 Amp. wiederholt mit einem Vergleichswiderstand von 50 Ohm und einem Heizwiderstand von 40 Ohm, indem zugleich das Kalorimeter mit seinen Eisumhüllungen in ein großes Eisspind gesetzt und dadurch von der Zimmertemperatur unabhängig gemacht wurde. Die erhaltenen Beobachtungen sind:

Tabelle 7.

	t sec	$(ei)_m$	eit 10^7 Erg	$Hg_{beob.}$ mg	Korr. mg	Kalorien	$J \frac{10^5 \text{ Erg}}{\text{Kal.}}$
+	3600	0,082782	298,015	1097,4	+4,7	71,145	418,88
−	„	0,082763	297,947	1101,9	+0,5	71,164	418,67
+	„	0,082488	296,957	1104,0	−7,2	70,802	419,42
−	„	0,082479	296,924	1104,9	−7,5	70,841	419,14
+	„	0,082475	296,910	1104,8	−8,2	70,790	419,42
−	„	0,082450	296,820	1105,3	−8,2	70,822	419,10
+	„	0,082461	296,860	1093,7	+2,1	70,738	419,66
−	„	0,082446	296,806	1093,9	+1,4	70,706	419,77
						Mittel	419,25
+	1800	0,18669	336,04	1239,5	+1,5	80,111	419,46
−	„	0,18667	336,00	1237,7	+4,1	80,163	419,14
						Mittel	419,25

Digitized by Google

Die mit geringster Stromstärke ausgeführten Versuche zeigen wegen der langen Versuchsdauer und geringen entwickelten Wärmemenge ein Fehlerintervall von 0,25 Proz. Das Gesamtresultat der Versuche kann man dahin aussprechen, daß derjenigen Kalorie, welche im Eiskalorimeter 15,491 mg Quecksilber zum Einsaugen bringt, das mechanische Äquivalent $419{,}25 \cdot 10^5$ Erg entspricht. Das so ausgesprochene Resultat ist unabhängig davon, ob die angegebene Quecksilbermenge auch der Bunsenschen Kalorie entspricht, es ist wohl auf weniger als ein Tausendstel genau.

8. Das Ergebnis der vorstehend beschriebenen Beobachtungen soll in diesem Schlußabschnitt mit den Resultaten anderer Forscher verglichen werden. Über die Abhängigkeit der spezifischen Wärme c_t von der Temperatur zwischen 0° und 100° C. liegen drei vollkommene neuere Beobachtungsreihen vor: diejenige von Lüdin[1]) nach der Mischungsmethode, die von Callendar und Barnes durch Erwärmung mittels elektrischen Stromes, und drittens die hier mitgeteilte mit dem Eiskalorimeter. Wir haben also drei Beobachtungsreihen nach drei verschiedenen Methoden. Die Resultate sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt, bezogen auf die Bunsensche Kalorie als Einheit. Barnes[2]) gibt mit letzter Korrektion die Zahlen in Joule an oder in den Werten des jeder Temperatur entsprechenden mechanischen Wärmeäquivalentes. Zur Bildung des Mittelwertes von J, welcher der Bunsenschen Kalorie entspricht, mußten die durch Extrapolation bei 0° und 100° gewonnenen Werte hinzugefügt werden, die Division der Einzelzahlen durch die Mittelzahl gibt dann c_t. Rowlands bekannte Beobachtungen des mechanischen Wärmeäquivalentes sind noch hinzugefügt.

Die Zahlen der Tab. 8 sind in der Figur graphisch wiedergegeben.

---

1) E. Lüdin, Inaug.-Diss. Zürich 1895; umgerechnet Fortschr. d. Phys. (2) **56.** p. 304. 1900.

2) H. T. Barnes, Phil. Trans. A. **199.** p. 149—263. 1902; Fortschr. d. Phys. (2) **58.** p. 377. 1902.

Digitized by Google

Tabelle 8.

t	Lüdin	Barnes		Dieterici	Rowland
	c_t	$J \cdot 10^5$ Erg	c_t	c_t	$J\,10^5$ Erg
0	0,9999	[421,76]	[1,0076]	1,0075	[421,5]
5	0,9975	420,50	1,0046	1,0037	420,5
10	0,9958	419,24	1,0016	1,0008	419,6
15	0,9948	418,40	0,9996	0,9987	418,8
20	0,9942	417,83	0,9882	0,9974	418,1
25	0,9941	417,46	0,9973	0,9970	417,6
30	0,9944	417,25	0,9968	0,9971	417,4
35	0,9952	417,18	0,9967	0,9972	417,5
40	0,9961	417,18	0,9967	0,9974	
45	0,9972	417,27	0,9969	0,9978	
50	0,9985	417,43	0,9972	0,9983	
55	0,9999	417,64	0,9977	0,9988	
60	1,0013	417,90	0,9984	0,9995	
65	1,0027	418,15	0,9989	1,0003	
70	1,0040	418,43	0,9997	1,0012	
75	1,0052	418,70	1,0003	1,0022	
80	1,0061	418,99	1,0010	1,0032	
85	1,0067	419,27	1,0017	1,0044	
90	1,0069	419,55	1,0023	1,0057	
95	1,0068	419,83	1,0030	1,0071	
100	1,0061	[420,11]	1,0037	1,0086	
		Mittel 418,58			

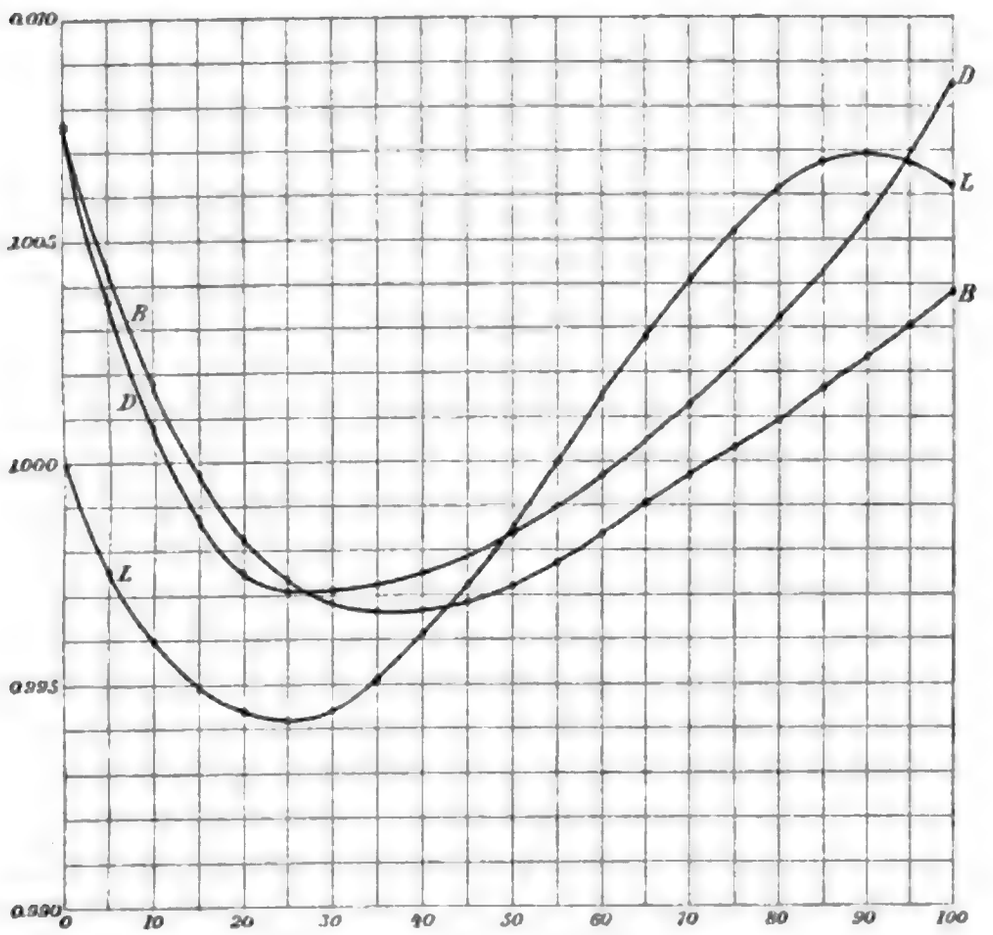
Die Zahlen oder übersichtlicher die in großem Maßstab gezeichneten Kurven der Figur haben alle die Abnahme der Größe c_t von 0° an gemein, und zwar beträgt die Abnahme bis zum Minimum bei Barnes und mir etwas über 1 Proz., bei Lüdin 0,7 Proz — in der ersten Berechnung 0,95 Proz. Alle drei Beobachtungen lassen also das zuerst von Rowland beobachtete Minimum deutlich hervortreten und auch die Größe der Abnahme stimmt mit der von Rowland beobachteten überein.

Dann haben weiter alle drei Beobachtungsreihen das gemein, daß sie nach dem Minimum einen Anstieg von c_t ergeben, der aber doch nur weniger als 1 Proz. beträgt. Die früheren Beobachtungen also, welche ein Wachsen von c_t bis 100° um 3—12 Proz. ergaben, können wir heute als Irrungen

Digitized by Google

ansehen, alle Änderungen, welche zwischen 0 und 100° vorkommen, betragen weniger als 1 Proz.

Neben diesen allgemeinen Übereinstimmungen zeigen die Kurven kleinere Differenzen; so zunächst in der Lage des Minimums. Rowlands Beobachtungen ergaben es bei 30°, kalorimetrische, damals unter seiner Leitung ausgeführte Beobachtungen bei 23°, Lüdin verlegt es auf 23,5°, nach meinen Versuchen 25° C., nach Barnes 35—40°, die Temperatur des



Minimums. Es ist sehr schwer, die Lage des Minimums genau festzustellen. Es genügt aber wohl auch zu wissen, daß es in der Nähe von 30° C. liegt.

Die Kurve von Barnes liegt zwischen 30 und 100° C., stets unterhalb der meinigen, während die erste Berechnung von Callendar[1]) sie fast vollkommen gleich in diesem Intervall ergab. Da alle meine Versuche über 100° C. in Übereinstimmung mit Regnaults Beobachtungen einen stärkeren

1) H. L. Callendar, Fortschr. d. Phys. (2) 57. p. 317. 1901.

Digitized by Google

Anstieg der Kurve verlangen, glaube ich, daß meine Kurve der Wahrheit näher kommt. Sie stimmt auch sehr nahe mit Lüdins Kurve überein, bis auf die kleine Unregelmäßigkeit, welche Lüdin zwischen 90 und 100° findet, und die völlig der Beobachtungsunsicherheit zugeschrieben werden kann, denn es genügt bei dem großen Temperaturintervall ein sehr kleiner Fehler in c_m, um eine große Veränderung von c_t hervorzubringen.

Bei den niedrigen Temperaturen zwischen 0 und 30° geht meine Kurve und diejenige von Barnes vollständig zusammen, während Lüdins Kurve beträchtlich abweicht; in seiner ersten Berechnung war die Abweichung geringer. Daß in dem Wert c_0 größere Differenzen bestehen müssen, liegt daran, daß er ja stets nur durch Extrapolation gewonnen, also wesentlich durch die zugrunde gelegte empirische Interpolationsgleichung bedingt ist. Der Schluß, daß Lüdins Kurve zwischen 0 und 30° zu niedrig liegt, wird unabweisbar, wenn man an die Beantwortung der Frage nach dem Verhältnis der 15°-Kalorie zur Bunsenschen geht, deren Bedeutung durch Warburgs Referat[1]) treffend beleuchtet ist. Zur Beantwortung empfiehlt es sich zunächst die Frage zu stellen: bei welcher Temperatur wird die „Kalorie" gleich der mittleren Bunsenschen, oder bei welcher zwischen 0 und 30° C. liegenden Temperatur wird $c_t = 1$.

Nach Hrn. Lüdins Kurve tritt das erst bei 0° C. ein, während nach meiner Kurve c_t bei 11,5° C. der Einheit gleich wird. Die Originalbeobachtung, auf welche sich vornehmlich mein Kurvenzug stützt, ist die, daß c_m zwischen 20,69 und 0° 15,507 mg Hg im Eiskalorimeter ergab, während der Bunsenschen 15,491 mg entsprach. In geradezu überraschender Weise ist hiermit Hrn. U. Behns soeben erschienene Beobachtung[2]) im Einklang, welcher für 20 bis 0° im Eiskalorimeter 15,501 mg findet; die Übereinstimmung beider Zahlen ist deshalb um so erfreulicher, weil Hr. Behn mit anderen Gefäßen gearbeitet hat als ich, und daher der Schluß gerechtfertigt ist, daß weder in der einen noch in der anderen Bestimmung ein merklicher

1) E. Warburg, S.-A. J. A. Barth, Leipzig 1900.

2) U. Behn, Sitzungsber. der k. Akad. der Wissensch. zu Berlin 1905. p. 1—5.

Digitized by Google

konstanter Fehler enthalten sein kann. Nun habe ich für die Kalorie, welche 15,491 mg Hg im Eiskalorimeter zum Einsaugen bringt, das mechanische Wärmeäquivalent

$$419{,}25 \cdot 10^5 \frac{\text{Erg}}{\text{Kal.}}$$

gefunden, und bei der Genauigkeit der Versuche kann man diese Zahl wohl auf 0,05 Proz. genau ansehen. Dasselbe Äquivalent muß nach meiner Kurvenführung auch bei 11,5° C. zutreffen; nach Barnes findet man in Tab. 8 genau denselben Wert des Äquivalentes bei 10° C., nach seiner Kurve den Wert $c_t = 1$ bei 13,5°, also etwas höherer Temperatur. Die Ursache der Differenz liegt darin, daß, um die Kurve für c_t zu zeichnen, seine J-Werte durch den Mittelwert $J_m = 418{,}58$ dividiert sind, letzterer aber vermutlich deshalb etwas zu niedrig ausfällt, weil seine Einzelwerte bei höheren Temperaturen etwas zu niedrig sind. Fügt man noch hinzu, daß Rowlands Beobachtungen den Wert $J = 419{,}2$ bei 12,3° ergeben, so kann man nicht mehr darüber in Zweifel sein, daß diejenige Temperatur, bei welcher die „Kalorie" der Bunsenschen gleich ist, zwischen 10 und 13° C. liegen muß. Daraus müssen wir schließen, daß einerseits Lüdins Kurve zwischen 0 und 30° zu niedrig liegt, andererseits aber auch, daß die für die Bunsensche Kalorie aus meinen Versuchen gefolgerte Zahl 15,491 mg Hg richtig ist, denn bei Annahme der Zahl von Schuller und Wartha 15,44 mg oder von Velten 15,47 würde die hervorgetretene Übereinstimmung zwischen den kalorimetrischen Versuchen und den Bestimmungen von J nicht bestehen.

Durch Bestimmung der Temperatur, bei der die „Kalorie" gleich der Bunsenschen wird, auf 10—13° C., ist aber nach den Kurven für c_t gegeben, daß die Regnaultsche 15°-Kalorie nur um etwa 1 Promille niedriger sein kann, und das ist auch wiederum mit den für diese Temperatur gegebenen J-Werten im Einklang, nämlich 418,8[1]) (Rowland), 418,4[1]) (Barnes), 419,2[2]) (Griffiths), 418,9[2]) (Schuster u. Gannon).

---

1) Vgl. Tab. 8.
2) Vgl. E. Warburgs Referat.

Digitized by Google

Ich glaube, daß die hier bei der Zusammenfassung der vorliegenden experimentellen Daten hervortretende Übereinstimmung die Fundamentalfragen der Kalorimetrie erledigt.

Hannover, Kgl. Techn. Hochschule.

(Eingegangen 22. Januar 1905.)

Anmerkung bei der Korrektur: Hr. U. Behn findet

$$\frac{c_{0-100}}{c_{15}} = 0{,}9997,$$

indem er für die der Bunsensche Kalorie entsprechende Quecksilbermenge 15,456 mg annimmt. Nimmt man statt dieser Zahl 15,491 mg, so würde $c_{15} = 0{,}9980 \cdot c_{0-100}$ folgen in Übereinstimmung mit dem obigen Resultat.

Digitized by Google

2. *Die Farbenempfindlichkeit des Auges und die photometrische Helligkeit der leuchtenden Körper; von D. A. Goldhammer.*

1. Elementarempfindung, Grundempfindung, Helligkeit.

Die unendliche Menge der Farbenempfindungen kann man bekanntlich auf eine kleine Anzahl von „Elementarempfindungen" reduzieren, „deren alleinige oder gleichzeitige Auslösung in wechselnder Intensität und wechselndem Verhältnis die übrigen Farbenempfindungen entstehen läßt".[1]) Mit Hilfe der sogenannten Farbenmischapparate ist man imstande, die Intensität der Elementarempfindungen in dem normalen Sonnenspektrum zu ermitteln; man bekommt die „Elementarempfindungskurven", deren Anzahl für ein normales trichromatisches Auge drei beträgt; für die sogenannten Farbenblinden, Di- und Monochromate ist die Zahl der Kurven zwei bez. eine.

Versteht man ferner unter „Grundempfindung" eine solche Empfindung, „der ein einfacher (d. h. durch keine Art des Reizes weiter zerlegbarer) Prozeß in der Peripherie des Nervus opticus entspricht"[2]), so ist die Zahl der Grundempfindungen immer der Zahl der Elementarempfindungen gleich und „die Intensitäten der Grundempfindungen eines Farbensystems (monobez. di- bez. trichromatischen) sind homogene lineare Funktionen der Intensitäten seiner Elementarempfindungen".[3])

Dann ist es möglich, auch die Kurven der Grundempfindungen zu konstruieren, wie es tatsächlich A. König und C. Dieterici getan hatten. Jede solche Kurve besitzt nur ein Maximum für eine gewisse Wellenlänge (λ_a, λ_b bez. λ_c) und nähert sich asymptotisch zur Abszissenachse für sehr kleine wie auch für sehr große Wellenlängen.

---

1) A. König u. C. Dieterici, Zeitschr. f. Psychologie u. Physiologie d. Sinnesorgane 4. p. 241. 1893.

2) l. c. p. 324.

3) l. c. p. 325.

Digitized by Google

Nun muß man in der Young-Helmholtzschen Farbentheorie annehmen, daß „die Helligkeit irgend einer Spektralfarbe als homogene lineare Funktion der Grundempfindungen darzustellen ist.“[1]) Bezeichnen wir daher mit $F_a(\lambda_a, \lambda)$ die Ordinate einer Grundempfindungskurve, deren Maximum für $\lambda = \lambda_a$ gleich eins gesetzt ist, und analog $F_b(\lambda_b, \lambda)$, $F_c(\lambda_c, \lambda)$ für die anderen zwei Kurven, so wird die Helligkeit $F(\lambda)$ irgend einer Spektralfarbe, z. B. im normalen Sonnenspektrum, ganz allgemein

$$F(\lambda) = A_a F_a(\lambda_a, \lambda) + A_b F_b(\lambda_b, \lambda) + A_c F_c(\lambda_c, \lambda),$$

worin A_a, A_b, A_c Konstanten bedeuten.

2. Farbenempfindlichkeit des Auges.

Multiplizieren wir unsere Gleichung mit $d\lambda$ und bemerken, daß die Helligkeit eines Streifens des Spektrums von der Breite $d\lambda$ der entsprechenden Energie $e_\lambda d\lambda$ proportional sein muß, so ist

$$\frac{F(\lambda)}{e_\lambda} = \varphi(\lambda)$$

die Farbenempfindlichkeit des Auges, und wir haben in leicht verständlichen Bezeichnungen

$$\varphi(\lambda) = B_1 \varphi_1(\lambda_1, \lambda) + B_2 \varphi_2(\lambda_2, \lambda) + B_3 \varphi_3(\lambda_3, \lambda),$$

worin λ_1, λ_2, λ_3 die Wellenlängen der *neuen* Maxima der Kurven bedeuten. Dabei wählen wir die Konstanten B_1, B_2, B_3, so daß

$$\varphi_1(\lambda_1, \lambda_1) = 1, \quad \varphi_2(\lambda_2, \lambda_2) = 1, \quad \varphi_3(\lambda_3, \lambda_3) = 1$$

und die maximale Ordinate von $\varphi(\lambda)$ auch gleich eins wird.

Man konnte denken, es seien $\varphi_1(\lambda_1, \lambda)$, ... von der Energie unabhängig; das ist aber nicht der Fall, und darin besteht das sogenannte Purkinjesche Phänomen. Die Kurven $\varphi_1(\lambda_1, \lambda)$ und andere ändern kontinuierlich ihre Gestalt, wenn man von sehr kleiner Helligkeit (untere Reizschwelle) kontinuierlich zu immer höheren Helligkeitsstufen ($A, B, C \ldots H$) übergeht. Nur von einer gewissen Helligkeit (H) ab bleibt das genannte Phänomen schon unmerklich. Man hat mehrmals versucht, die

1) A. König, Beiträge zur Psychologie u. Physiologie der Sinnesorgane; H. v. Helmholtz' Festgruß p. 344. Hamburg u. Leipzig 1890.

Digitized by Google

Kurve $y = \varphi(\lambda)$ für die untere Reizschwelle zu bestimmen[1]; für verschiedene Helligkeiten aber und verschiedene Farbensysteme sind solche Kurven meines Wissens nur von A. König gegeben. Leider sind hier nur die Kurven $y = F(\lambda)$ direkt bestimmt; die Reduktion auf $\varphi(\lambda)$ geschah mit Hilfe von Ergebnissen von S. P. Langley, und zwar unter Annahmen, die sicher den Beobachtungsumständen nicht ganz entsprachen; auch sollte diese Reduktion nur zu einem vorläufigen Überblick dienen.[2]) Doch bleibt auch in diesem Falle das Studium der von A. König u. a. ermittelten Resultate nicht ohne Interesse.

Für Totalfarbenblinde (Monochromate) reduziert sich der Ausdruck für $\varphi(\lambda)$ nur auf ein Glied; für Farbenblinde (Dichromate) auf zwei Glieder. Was zunächst das Glied mit B_3 anbetrifft (wir nehmen $\lambda_1 > \lambda_2 > \lambda_3$), so zeigen die Tabellen und die Kurven von A. König nirgends ein Maximum von $\varphi(\lambda)$ im Spektralgebiete von etwa $\lambda_3 = 0{,}450\,\mu$, worin die Kurve $\varphi_3(\lambda_3, \lambda)$ ihr Maximum besitzt; ferner können bei passend kleiner Helligkeit die Kurven $\varphi(\lambda)$ für tri-, di- (grünblind bez. rotblind) und monochromatische Augen *durch nahezu eine und dieselbe Kurve* dargestellt werden, obgleich bei den betreffenden Monochromaten $B_1 = B_3 = 0$, bei den Dichromaten $B_1 = 0$ bez. $B_2 = 0$ waren. Etwaige vorhandene Differenzen sind offenbar individuellen Ursprungs.[3])

Wir ziehen daraus einen ersten wichtigen Schluß, daß in den zur Untersuchung stehenden Fällen der Einfluß von $\varphi_3(\lambda_3, \lambda)$ ein sehr kleiner war, und daß daher für alle Augen nur die Glieder mit B_1, B_2 eine merkliche Bedeutung haben, also angenähert $B_3 = 0$ zu setzen ist.[4])

Ferner zeigt die angenäherte Identität der Kurven $\varphi(\lambda)$ bei kleinen Helligkeiten (untere Reizschwelle S und Helligkeitsstufe A) für trichromatische Augen (A. König, Else Kötgen) und für Dichromaten (E. Brodhun-grünblind, R. Ritter-

1) Vgl. die Literatur bei A. Pflüger, Ann. d. Phys. 9. p. 185. 1902.

2) A. König, l. c. p. 365.

3) A. König, l. c. p. 359, 366. u. a.

4) Über das von A. Pflüger (l. c.) konstatierte Doppelmaximum der Kurve wird weiter unten die Rede sein.

Digitized by Google

rotblind) einen weiteren wichtigen Umstand. In Formeln geschrieben lautet die genannte Identität der Kurven

$$\varphi(\lambda) = B_1 \varphi_1(\lambda_1, \lambda) + B_2 \varphi_2(\lambda_2, \lambda) \text{ (normales Auge)},$$
$$\varphi(\lambda) = \varphi_1(\lambda_1, \lambda) \text{ (grünblindes Auge)},$$
$$\varphi(\lambda) = \varphi_2(\lambda_2, \lambda) \text{ (rotblindes Auge)}$$

und folglich

$$B_1 \varphi_1(\lambda_1, \lambda) + B_2 \varphi_2(\lambda_2, \lambda) = \varphi_1(\lambda_1, \lambda) = \varphi_2(\lambda_2, \lambda).$$

Das bedeutet, daß die Form der Funktionen φ_1 und φ_2 dieselbe ist, also

$$B_1 \varphi(\lambda_1, \lambda) + B_2 \varphi(\lambda_2, \lambda) = \varphi(\lambda_1, \lambda) = \varphi(\lambda_2, \lambda),$$

und ferner, daß bei den zur Betrachtung stehenden kleinen Helligkeiten

$$\lambda_1 = \lambda_2 = \lambda_0, \quad B_1 = B_2 = \tfrac{1}{2}$$

ist, so daß wir für *alle* Augen einfach

$$\varphi(\lambda) = \varphi(\lambda_0, \lambda)$$

haben. Dabei beträgt λ_0 etwa 0,500—0,505 μ.

Bei größeren Helligkeiten sind λ_1 und λ_2 nicht mehr gleich; λ_1 wächst bis etwa 0,555 μ, λ_2 wächst bis etwa 0,540 μ, welche Werte der Helligkeitsstufe H entsprechen, wo das Purkinjesche Phänomen schon nahezu verschwindet. Für Farbenblinde ist auch hier

$$\varphi(\lambda) = \varphi(\lambda_0, \lambda),$$

worin nur λ_0 und etwaige in φ vorkommende Parameter für jede Helligkeitsstufe einen anderen Wert betragen; für normale Augen haben wir viel komplizierter

$$\varphi(\lambda) = B_1 \varphi(\lambda_1, \lambda) + B_2 \varphi(\lambda_2, \lambda),$$

worin λ_1, λ_2, B_1, B_2 sich mit der Helligkeit variieren. Da aber die maximale Differenz zwischen λ_1 und λ_2 nur etwa ein paar Hundertstel μ beträgt, so kann man mit gewisser Annäherung auch in diesem Falle

$$\varphi(\lambda) = \varphi(\lambda_0, \lambda)$$

setzen.

Digitized by Google

3. Analytischer Ausdruck für $\varphi(\lambda)$. Schwarzer Körper.

Für einen leuchtenden *schwarzen* Körper von der absoluten Temperatur T ist die Helligkeit des normalen Spektrums auf der Länge $d\lambda$ proportional zu

$$\varphi(\lambda_0, \lambda)\, e_\lambda\, d\lambda,$$

worin e_λ durch die W. Wiensche Formel dargestellt werden kann, da für irdische Quellen immer $T < 5000$, und die größte „sichtbare" Wellenlänge etwa $0{,}8\,\mu$ beträgt, so daß $\lambda T < 4000$ ist. Dann ist bekanntlich e_λ proportional zu $\lambda^{-5} e^{-\frac{c}{\lambda T}}$.[1])

Eine weitere ganz nahe liegende Annahme besteht nun darin, daß die Gesamtlichtempfindung eines normalen Spektrums der Summe der einzelnen Helligkeiten gleich ist. Somit wird die Gesamthelligkeit φ proportional zu

$$\int_0^\infty \varphi(\lambda_0, \lambda)\, \lambda^{-5}\, e^{-\frac{c}{\lambda T}}\, d\lambda.$$

Neuerdings hat E. Rasch zu zeigen versucht, daß diese Helligkeit proportional $e^{-\gamma/T}$ sein soll, worin γ eine Konstante bedeutet.[2]) Dann haben wir

$$\int_0^\infty \varphi(\lambda_0, \lambda)\, \lambda^{-5} . e^{-\frac{c}{\lambda T}}\, d\lambda = H . e^{-\frac{\gamma}{T}},$$

H-Konstante. Diese Gleichung kann zur Bestimmung von $\varphi(\lambda_0, \lambda)$ dienen.

Wir nehmen in acht, daß

$$e^{-\frac{\gamma}{T}} = \operatorname*{Lim}_{n=\infty} \left(1 + \frac{\gamma}{n\,T}\right)^{-n}$$

ist, und berechnen zunächst $\varphi(\lambda_0, \lambda)$ für ein *endliches* n, indem wir setzen

$$\int_0^\infty \varphi(\lambda_0, \lambda)\, \lambda^{-5} . e^{-\frac{c}{\lambda T}}\, d\lambda = H \left(1 + \frac{\gamma}{n\,T}\right)^{-n},$$

um erst später zum Lim überzugehen.

1) O. Lummer u. E. Pringsheim, Verhandl. d. Deutsch. Phys. Gesellsch. **3.** p. 40. 1901.

2) E. Rasch, Ann. d. Phys. **14.** p. 193. 1904.

Führen wir in die Formel die Bezeichnung

$$\frac{\lambda_0}{\lambda} = x, \quad \varphi(\lambda_0, \lambda) \cdot \lambda^{-3} \lambda_0^{-1} = \psi(x),$$

so folgt

$$\int_0^\infty \psi(x)\, e^{-\frac{c}{\lambda_0 T} x}\, dx = H \left(1 + \frac{\gamma}{n T}\right)^{-n}.$$

Die Entwickelung von

$$e^{-\frac{c}{\lambda_0 T} x} \quad \text{und} \quad \left(1 + \frac{\gamma}{n T}\right)^{-n}$$

nach den Potenzen von $1/T$ gibt jetzt

$$\int_0^\infty \psi(x) \left\{1 - \frac{c}{\lambda_0 T} x + \frac{1}{1.2} \left(\frac{c}{\lambda_0 T}\right)^2 x^2 - \ldots\right\} dx$$

$$= H \left\{1 - \frac{n}{n} \frac{\gamma}{T} + \frac{1}{1.2} \frac{n.n+1}{n^2} \left(\frac{\gamma}{T}\right)^2 - \ldots\right\},$$

und folglich

$$\int_0^\infty \psi(x)\, dx = H,$$

$$\int_0^\infty \psi(x)\, x\, dx = H \frac{\gamma \lambda_0}{c} \cdot \frac{n}{n},$$

$$\int_0^\infty \psi(x) \cdot x^2\, dx = H \left(\frac{\gamma \lambda_0}{c}\right)^2 \frac{n.n+1}{n^2},$$

. . . . . .

oder

$$\int_0^\infty \psi(x)\, dx = H,$$

$$\int_0^\infty \psi(x) \cdot x^p\, dx = H \left(\frac{\gamma \lambda_0}{c}\right)^p \frac{n.n+1 \ldots n+p-1}{n^p},$$

$$p = 1, 2, 3 \ldots,$$

worin $\psi(x)$ natürlich von p unabhängig ist.

Digitized by Google

Es ist leicht zu beweisen, daß nur eine $\psi(x)$ existieren kann. In der Tat, hätten wir zwei solche Funktionen gefunden, $\psi_1(x)$ und $\psi_2(x)$, so würde offenbar folgen

$$\int_0^\infty \theta(x)\,dx = 0, \quad \int_0^\infty \theta(x).x\,dx = 0, \quad \int_0^\infty \theta(x)\,x^2\,dx = 0,$$

$$\int_0^\infty \theta(x)\,x^3\,dx = 0 \text{ etc.}$$

bis ∞, worin der Kürze wegen $\psi_1(x) - \psi_2(x) = \theta(x)$ gesetzt ist. Multipliziert man nun jede dieser Gleichungen mit je einer ganz beliebigen Konstante a, b, $c \ldots$, so stellt die Summe

$$a + bx + cx^2 + \ldots$$

eine *ganz beliebige*, nach den Potenzen von x entwickelbare Funktion $\chi(x)$ dar, und wir haben durch Summation

$$\int_0^\infty \theta(x).\chi(x) = 0,$$

was offenbar fordert

$$\theta(x) = 0.$$

Wir setzen jetzt

$$\psi(x) = a\,e^{-\alpha x}\,x^\varkappa;$$

dann folgt

$$a\int_0^\infty e^{-\alpha x}\,x^\varkappa\,dx = a\,\frac{\Gamma(\varkappa+1)}{\alpha^{\varkappa+1}} = H,$$

$$a\int_0^\infty e^{-\alpha x}\,x^{p+\varkappa}\,dx = a\,\frac{\Gamma(p+\varkappa+1)}{\alpha^{p+\varkappa+1}} = H\left(\frac{\gamma\lambda_0}{c}\right)^p \frac{n.n+1\ldots n+p-1}{n^p},$$

oder

$$a\,\frac{\Gamma(\varkappa+1)}{\alpha^{\varkappa+1}} = H,$$

$$\frac{a\,\Gamma(\varkappa+2)}{\alpha^{\varkappa+2}} = H.\frac{\gamma\lambda_0}{c} \text{ für } p = 1,$$

woraus folgt

$$\frac{\varkappa+1}{a} = \frac{\gamma\lambda_0}{c},$$

Digitized by Google

und ferner nach der Substitution

$$\frac{\Gamma(p+\varkappa+1)}{\Gamma(\varkappa+1)} = (\varkappa+1)^p \cdot \frac{n \cdot n+1 \ldots n+p-1}{n^p};$$

da aber

$$\Gamma(p+\varkappa+1) = \varkappa+1 \,.\, \varkappa+2 \ldots \varkappa+p \,.\, \Gamma(\varkappa+1),$$

so bekommen wir

$$\varkappa+1 \,.\, \varkappa+2 \ldots \varkappa+p = \binom{\varkappa+1}{n}^p n \,.\, n+1 \ldots n+p-1,$$

$$p = 1,\ 2,\ 3 \ldots,$$

und daraus

$$\varkappa = n-1.$$

Somit haben wir

$$\alpha = \frac{n\,c}{\gamma\,\lambda_0}, \qquad a = \Pi\left(\frac{n\,c}{\gamma\,\lambda_0}\right)^n \frac{1}{\Gamma(n)},$$

$$\varphi(\lambda_0, \lambda) = \lambda_0\,\lambda^3\,\psi(x) = \lambda_0^4\,x^{-3}\,\psi(x).$$

Die Maxima und Minima von $\varphi(\lambda_0, \lambda)$ sind durch die Bedingung gegeben

$$\frac{d\varphi}{d\lambda} = 0 \quad \text{oder} \quad x^2 \frac{d}{dx}\left[x^{-3}\,\psi(x)\right] = 0.$$

Aus der Formel für $\psi(x)$ folgt nun, daß

$$\frac{d}{dx}\,\psi(x) = \psi(x)\left(\frac{\varkappa}{x} - \alpha\right)$$

ist; dann haben wir

$$x^{-1}\,\psi(x)\left[\frac{\varkappa-3}{x} - \alpha\right] = 0$$

oder

$$a\,e^{-\alpha x}\,x^{n-2}\left(\frac{n-4}{x} - \alpha\right) = 0.$$

Wir sehen daraus, daß diese Gleichung für $n \geqq 2$ drei Wurzeln hat:

$$x = 0, \quad x = \infty \quad \text{und} \quad x = \frac{n-4}{\alpha}.$$

Also ist $\varphi(\lambda_0, \lambda) = 0$ für $\lambda = 0$ und $\lambda = \infty$, und hat ein Maximum für $x = (n-4/\alpha)$; da aber in diesem Falle $x = 1$ ist, so folgt

$$n - 4 = \frac{n\,c}{\gamma\,\lambda_0} = \alpha.$$

Setzt man ferner $\varphi(\lambda_0, \lambda_0) = 1$, so haben wir

$$\psi(1) = a\,e^{-\alpha}, \quad 1 = \lambda_0^4\,\psi(1) = \lambda_0^4\,a\,e^{-\alpha}$$

Digitized by Google

und daraus

$$\varphi(\lambda_0, \lambda) = e^a \cdot e^{-a\,x} \cdot x^{n-3},$$

oder ganz einfach

$$\varphi(\lambda_0, \lambda) = (e\,x\,e^{-x})^{n-4}, \quad x = \frac{\lambda_0}{\lambda}, \quad \gamma = \frac{n\,c}{\lambda_0\,(n-4)}.$$

Dieses Resultat zeigt, daß man nicht $n = \infty$ setzen kann, und daß daher die Formel von Rasch nur angenähert richtig sein kann; da aber dieselbe die Beobachtungsergebnisse doch in gewissem Grade darstellt, so ist zu schließen, daß *n ziemlich groß* sein muß. Es ist allerdings beachtenswert, daß man aus einer Formel für die Abhängigkeit der *Gesamthelligkeit* von der Temperatur ausgehend zu einem Ausdrucke für die *Farbenempfindlichkeit* des Auges gelangt ist, welcher relativ sehr einfach ist und gerade jene Eigenschaften besitzt, die für die Funktion $\varphi(\lambda_0, \lambda)$ charakteristisch sind. Würde sich ergeben, daß dieser Ausdruck den Beobachtungsergebnissen sich anpaßt, so ist offenbar leicht, die Formel für $\varphi(T)$ zu gewinnen, die einem anderen (z. B. Planckschen) Strahlungsgesetze entspricht.

4. Prüfung der Formel für die Farbenempfindlichkeit des Auges. Monochromaten.

Zu dieser Prüfung waren am besten die Beobachtungen an monochromatischen Augen geeignet, da dann $\varphi(\lambda)$ ganz streng nur aus einem Gliede besteht, und wir haben

$$\varphi(\lambda) = (e\,x\,e^{-x})^m, \quad m = n - 4, \quad x = \frac{\lambda_0}{\lambda}.$$

Dabei stehen uns zur Verfügung zunächst eine Reihe von Beobachtungen von A. Beyssell, dann ein Monochromat von E. Hering und ein solcher von F. C. Donders.[1]) Für diese drei Personen teilt A. König die Werte der Helligkeit für verschiedene Farben eines prismatischen *Gaslicht*spektrums mit, für welches die entsprechenden Energiewerte[2]) (unter Annahme von Langleyschen Zahlen) gegeben sind. Wir können somit die Ordinaten der Farbenempfindlichkeitskurve $y = \varphi(\lambda)$ berechnen. Das ist in den Tabb. I, II, III geschehen. Es

1) A. König, l. c. p. 358.
2) l. c. p. 366.

Digitized by Google

muß aber betont werden, daß die Kurve $F(\lambda)$ von A. Beyssell sehr scharfe Unregelmäßigkeiten[1]) für $\lambda = 0{,}625 - 0{,}670\ \mu$ zeigt, und zwar sind hier die Ordinaten zu *klein*. Ferner zeigen fast alle von A. König mitgeteilten Kurven eine mehr oder minder stark ausgeprägte Depression im Blau (Spektralgebiet $\lambda = 0{,}500$ bis $0{,}470\ \mu$), die teils durch die Absorption des Lichtes in dem gelben Pigmente des sogenannten gelben Fleckes (Macula lutea) bedingt ist, teils aber ihren Grund in der mehr oder minder starken Gelbfärbung der Linse hat.[2]) Zur Erleichterung des Druckes sind in allen Tabellen alle Zahlen hundertmal zu groß; daher ist auch in den Figuren die maximale Ordinate gleich 100 gesetzt. Die letzte Horizontalreihe jeder Tabelle gibt die Zahlen, welche für gewisse λ_0, m nach der gewonnenen Formel für $\varphi(\lambda)$ berechnet sind.

Tabelle I.

A. Beyssell-Monochromat.

Berechnet mit $\lambda_0 = 515\ \mu\mu$, $m = 280$.

λ	430	450	470	490	515	520	535
beob.	1,5	7,4	27	57	—	100	78
ber.	0,8	6,9	30	70	100	99	82

λ	555	575	590	605	625	650	670
beob.	45	20	8,5	3,5	0,46	0,066	0,0047
ber.	46	20	8,4	3,2	0,73	0,089	0,0130

Tabelle II.

Herings-Monochromat.

Berechnet mit $\lambda_0 = 505\ \mu\mu$, $m = 170$.

λ	430	450	470	490	505	520	535	555	575	590
beob.	10	27	67	90	100	98	77	47	20	7,6
ber.	9,8	31	64	92	100	92	76	48	20	11

Tabelle III.

Donders'-Monochromat.

Berechnet mit $\lambda_0 = 515\ \mu\mu$, $m = 210$.

λ	430	450	470	490	505	515	520	535	555	575	590	605
beob.	3,8	18	31	58	85	—	100	85	49	25	15	9
ber.	2,7	14	40	77	96	100	99	86	56	29	16	7,6

1) A. König, l. c. Tab. VI.
2) l. l. c. p. 359 u. 368.

Digitized by Google

Figg. 1, 2, 3 stellen die entsprechenden Kurven graphisch dar. Wie wir sehen, ergibt sich in der Tat m ziemlich groß; auch ist die Übereinstimmung der Beobachtung und Rechnung

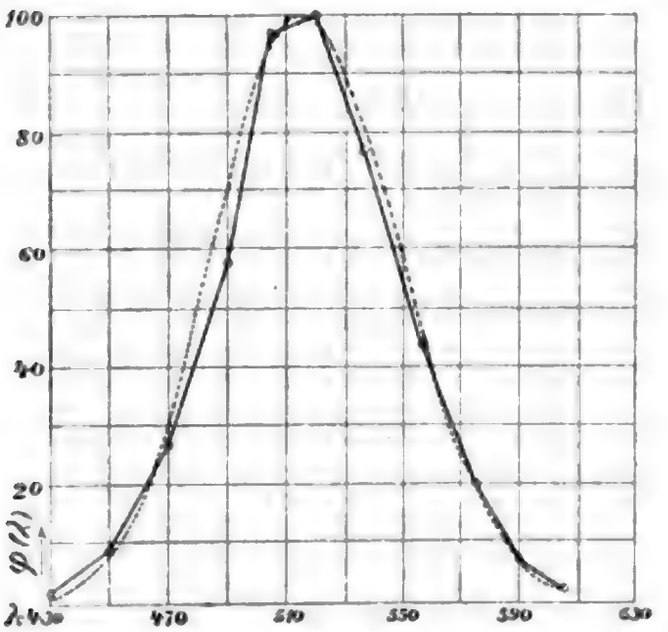


Fig. 1. A. Beyssel-Monochromat.
⊙ beobachtet, ····· berechnet.

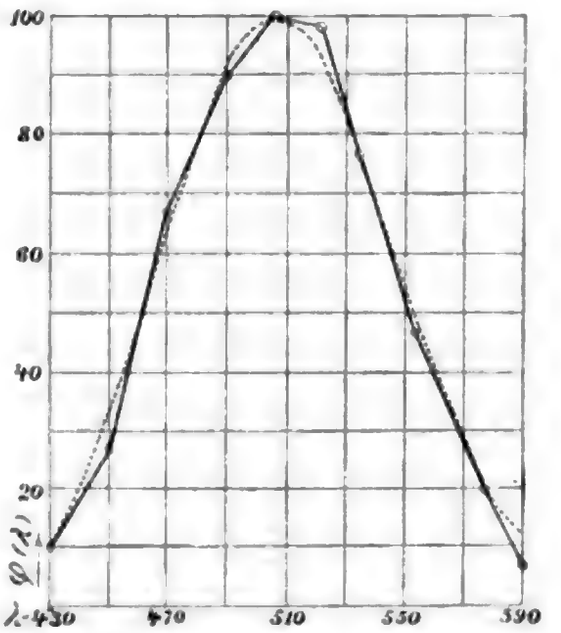


Fig. 2. Herings-Monochromat.
⊙ beobachtet, ····· berechnet.

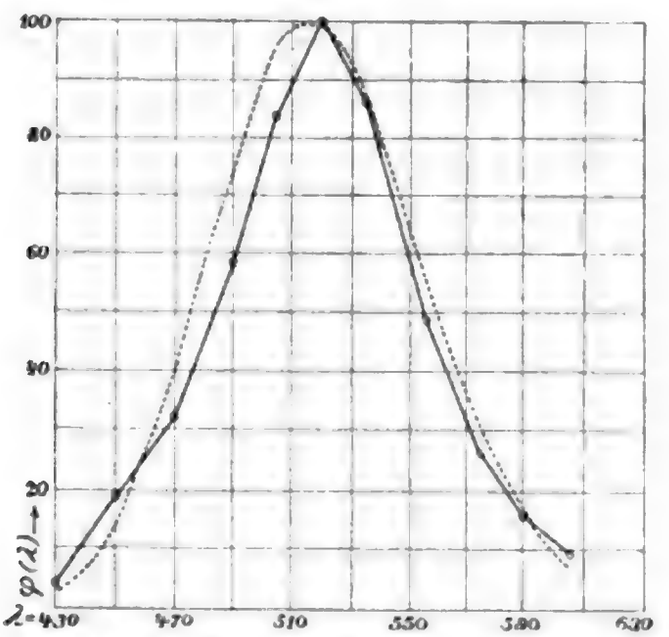


Fig. 3. Donders'-Monochromat.
⊙ beobachtet, ···· berechnet.

eine sehr vollkommene, besonders für Herings-Monochromaten und A. Beyssell. Nur bei Donders'-Monochromaten ist dieses Übereinstimmen viel schlechter; man muß aber immer den Umstand in Betracht ziehen, daß die Absorption des Lichtes

Digitized by Google

im Auge in die Kurven „einen tiefeingreifenden Fehler" einführt[1]), der auch die Lage des Maximums und den Wert der maximalen Ordinaten merklich ändern kann.

5. Fortsetzung. Di- und Trichromaten bei kleiner Helligkeit.

Für kleine Helligkeiten teilt A. König die Zahlen von R. Ritter (rotblind), und zwar für die untere Reizschwelle (S) und die Helligkeitsstufe A, und von E. Brodhun (grünblind) für die Stufe A. Alle diese Zahlen sind in den Tabb. IV und V zusammengestellt.

Tabelle IV.

R. Ritter (rotblind).

Berechnet mit $\lambda_0 = 500\ \mu\mu$, $m = 230$.

λ	430	450	470	490	500	505	520	535
S	5,9	26	50	75	—	100	83	60
A	6,2	25	50	74	—	100	85	64
ber.	6,4	27	64	95	100	99	84	60

λ	555	575	590	605	625	650	670
S	33	12	3,3	1,9	0,48	0,056	0,017
A	33	12	5,1	2,2	0,58	0,064	0,026
ber.	30	12	5,1	2,0	0,50	0,070	0,016

Tabelle V.

E. Brodhun (grünblind).

Berechnet mit $\lambda_0 = 505\ \mu\mu$, $m = 230$.

λ	430	450	470	490	505	520	535	555	575	590	605	625	650	670
A	6,4	21	47	80	100	98	74	41	17	6,7	2,6	0,70	0,14	0,040
ber.	4,3	20	54	90	100	91	69	38	16	7,1	2,9	0,76	0,12	0,025

Wie wir sehen, sind bei R. Ritter die Zahlen bei der Reizschwelle und bei der Helligkeitsstufe A so nahe gleich, daß es unnötig war, für jede Kurve eine besondere Rechnung zu unternehmen. Auch ist hier die berechnete Kurve sehr gut mit den beobachteten Punkten zusammenfallend, nämlich rechts vom Maximum. Die starke Abweichung links und die spitze Form der Kurve in der Umgebung vom Maximum zeigt unzweideutig auf starke Lichtabsorption im Gebiete $\lambda = 450$ bis $500\ \mu\mu$. Was nun die Trichromaten anbetrifft, so haben

1) A. König, l. c. p. 368.

Digitized by Google

wir zur Verfügung die Beobachtungen von A. König für die Reizschwelle, ferner für die Stufe *A* dieselben von A. König, Frl. Else Kötgen, F. Hillebrand und Pereles. Dabei

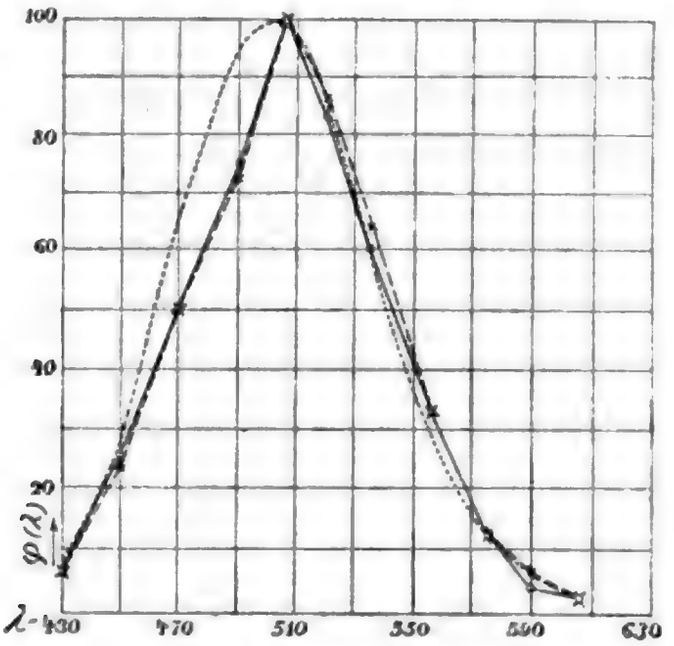


Fig. 4. R. Ritter.

× Reizschwelle (*S*) } beobachtet, ····· berechnet.
⊙ Helligkeitsstufe *A* }

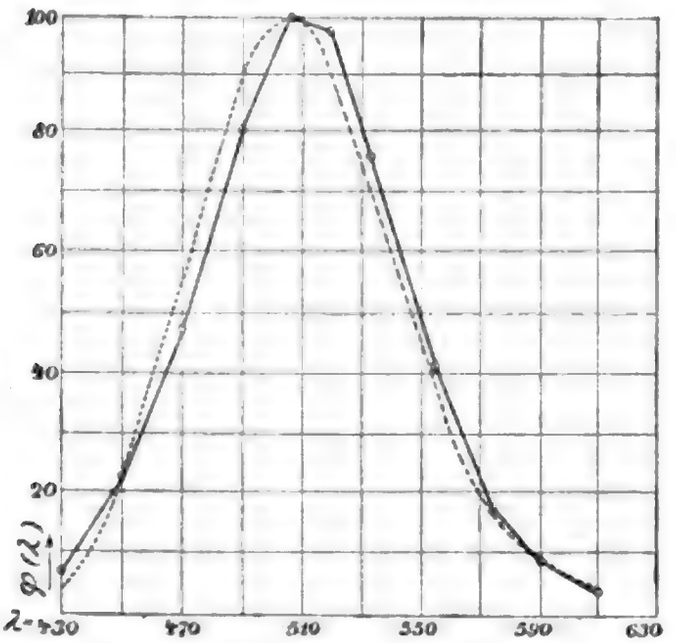


Fig. 5. E. Brodhun.

⊙ beobachtet, ····· berechnet.

hält A. König für möglich, bei dieser Stufe einfach das Mittel aus den Zahlen von A. König, E. Kötgen, R. Ritter und E. Brodhun zu nehmen, da seiner Meinung nach diese Kurven

Digitized by Google

nur solche Schwankungen zeigen, die schon nahe an den Fehlergrenzen der Beobachtung liegen.[1]) Daher hielten wir für genügend, in der Tab. VII nur eine Kurve zu berechnen.

Tabelle VI.

A. König (Reizschwelle).

Berechnet mit $\lambda_0 = 505\ \mu\mu$, $m = 235$.

λ	430	450	470	490	505	520	535	555	575	590	605	625	650	670
beob.	4,7	23	50	86	100	98	75	36	12	4,5	1,5	0,38	0,047	0,019
ber.	4,0	20	54	90	100	90	68	36	15	6,7	2,7	0,69	0,100	0,019

Tabelle VII.

A. König (Helligkeitsstufe *A*). E. Kötgen (Helligkeitsstufe *A*).

Berechnet mit $\lambda_0 = 505\ \mu\mu$, $m = 220$.

λ	430	450	470	490	505	520	535	555	575	590	605	625	650	670
A. K.	5,9	21	49	60	100	99	77	42	17	6,1	2,2	0,67	0,099	0,031
E. K.	6,9	23	49	69	100	87	66	38	14	7,1	2,4	0,70	0,19	0,057
ber.	5,0	22	56	90	100	91	70	38	17	8,0	3,4	0,95	0,16	0,034

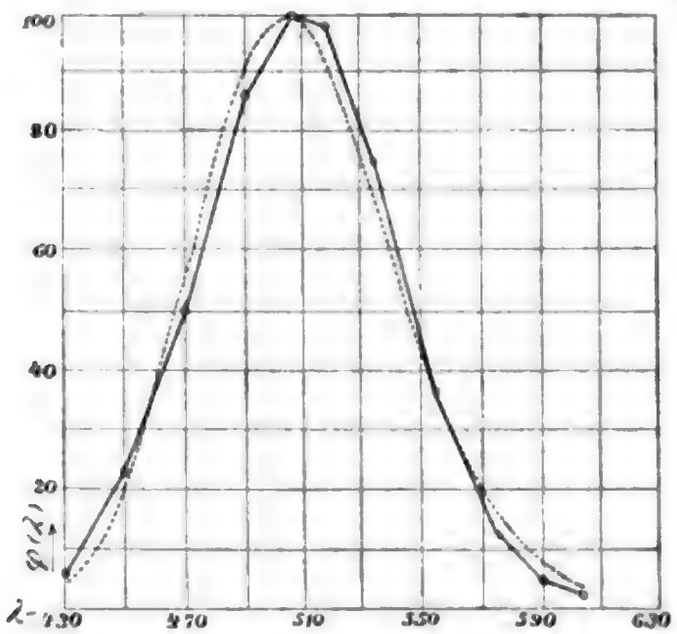


Fig. 6. A. König (Reizschwelle).
⊙ beobachtet, ---- berechnet.

Auch in diesen Fällen stimmen die berechneten Zahlen mit den beobachteten genügend gut überein. Auf der Fig. 7 läuft die berechnete Kurve größtenteils zwischen den beob-

1) A. König, l. c. p. 367.

Digitized by Google

achteten. Auch ist hier ein Knick der letzteren bei $\lambda = 490\ \mu\mu$ interressant.

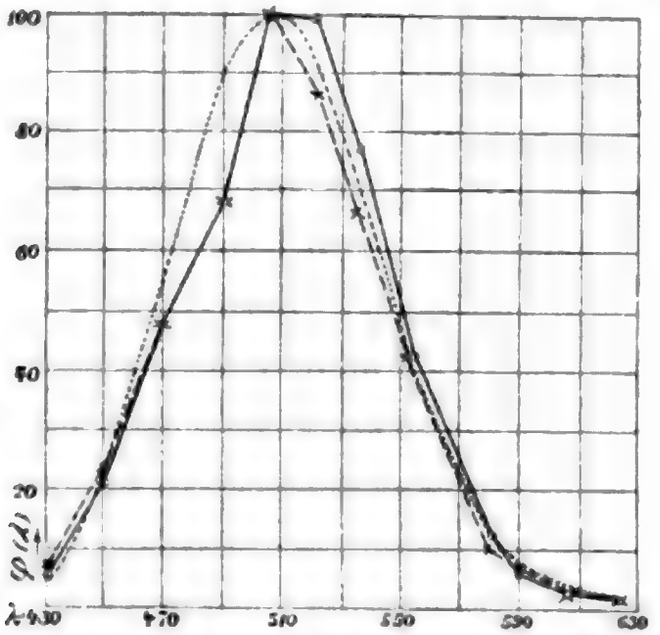


Fig. 7. A. König, E. Kötgen, Stufe *A*.
⊙ beobachtet A. König, × beobachtet E. Kötgen,
---- berechnet.

Tabelle VIII.

F. Hillebrand (Helligkeitsstufe *A*).

Berechnet mit $\lambda_0 = 495\ \mu\mu$, $m = 160$.

λ	430	450	470	490	495	505	520	535	555	575	590	605	625
beob.	31	47	74	93	—	100	90	71	44	21	10	4,8	1,3
ber.	19	47	81	99	100	97	83	62	37	18	9,8	4,9	1,8

Tabelle IX.

Pereles (Helligkeitsstufe *A*).

Berechnet mit $\lambda_0 = 505\ \mu\mu$, $m = 170$.

λ	430	450	470	490	505	520	535	555	575
beob.	8,9	31	73	77	99	100	81	47	13
ber.	9,8	31	64	92	100	92	76	48	20

Was diese zwei Beobachtungsreihen anbetrifft, so ist zu bemerken, daß man bei der ersten Reihe die Annahme gemacht hat, daß das Gaslicht von F. Hillebrand dieselbe spektrale Zusammensetzung hätte, wie das Licht von A. König; auch waren die Dispersionen der Prismen bei F. Hillebrand und A. König verschieden, was die Einführung von besonderen

Digitized by Google

Umrechnungskoeffizienten forderte.[1]) Bei Pereles bemerkte A. König schon einen unglatten Verlauf der Helligkeitskurve und hatte daher die beobachteten Zahlen korrigiert. Dem-

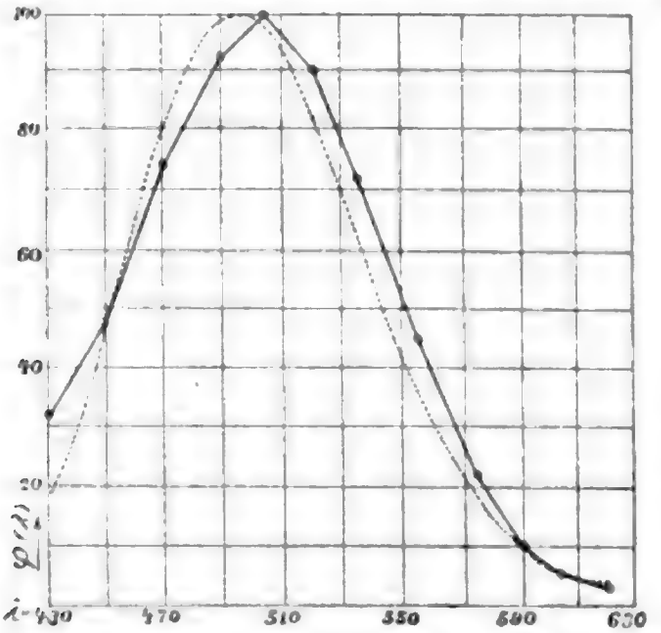


Fig. 8. F. Hillebrand (Stufe *A*).
⊙ beobachtet, ---- berechnet.

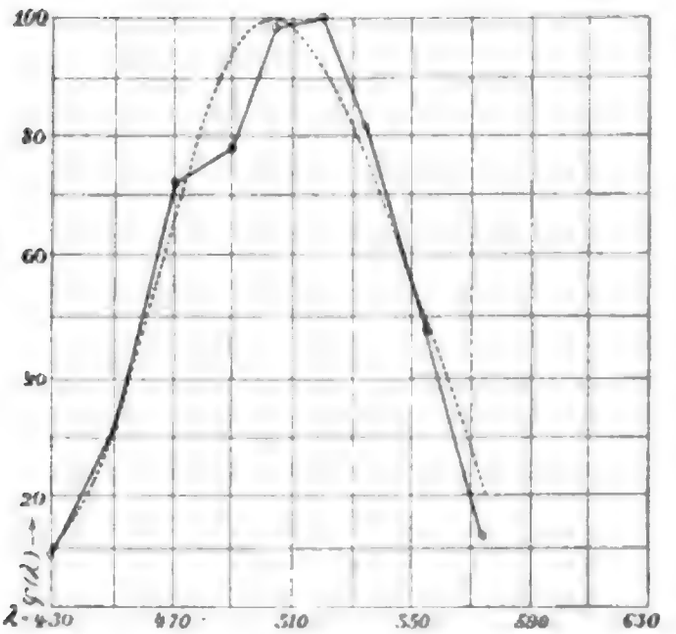


Fig. 9. Pereles (Stufe *A*).
⊙ beobachtet, berechnet.

entsprechend ist in diesen beiden Fällen das Übereinstimmen der Beobachtung mit der Rechnung viel schlechter (Figg. 8 u. 9).

1) A. König, l. c. p. 357 u. 358.

Digitized by Google

6. Fortsetzung. Di- und Trichromaten bei hoher Lichtintensität.

Hier liegen uns zunächst die Beobachtungen für die Helligkeitsstufe *H* von R. Ritter und E. Brodhun, ferner die Beobachtungen noch eines Farbenblinden (rotblind) *X* für die Helligkeitsstufe *F*, endlich die Beobachtungen von A. König und Frl. Else Kötgen für die Helligkeitsstufe *H* und eine Reihe der Zahlen für Helligkeitsstufe *G* von L., M. und Kr.[1]) vor. Aus leicht verständlichen Gründen sind die Beobachtungen bei mittlerer Helligkeit (Stufen *B*, *C*, *D*, *E*) von minderem Interesse und können hier außer acht gelassen werden.

Geht man von der unteren Reizschwelle zu immer höheren Lichtintensitäten, so verschiebt sich wegen des Purkinjeschen Phänomens das Maximum der Farbenempfindlichkeitskurve nach der Seite der größeren Wellenlängen; auch wird dann m kleiner, also die Kurven flacher. Wir beginnen wieder mit dem einfachsten Falle der Dichromaten.

Tabelle X.

R. Ritter (Helligkeitsstufe *H*).

Berechnet mit $\lambda_0 = 540\ \mu\mu$, $m = 190$.

λ	450	470	490	505	535	540	555	575	590	605	625	650	670
beob.	7,8	20	41	64	100	—	95	71	47	25	8,8	1,7	0,4
ber.	3,5	15	40	64	99	100	93	69	49	31	15	4,6	1,6

Tabelle XI.

E. Brodhun (Helligkeitsstufe *H*).

Berechnet mit $\lambda_0 = 555\ \mu\mu$, $m = 170$.

λ	490	505	520	535	555	575	590	605	625	650	670
beob.	21	41	71	90	100	86	76	66	42	13	3,8
ber.	25	45	69	89	100	90	73	54	32	13	5,0

Tabelle XII.

X (Helligkeitsstufe *F*).

Berechnet mit $\lambda_0 = 535\ \mu\mu$, $m = 190$.

λ	490	505	520	535	555	575	590	605	625	650	670
beob.	67	100	96	99	89	65	46	24	9,2	2,1	0,55
ber.	47	72	92	100	88	62	42	25	11	3,4	1,1

1) l. c. p. 349.

Digitized by Google

Wegen der Verschiebung des Kurvenmaximums fällt jetzt bei R. Ritter das Gebiet der Absorption ($\lambda = 490\ \mu\mu$) viel weiter vom Maximum ($\lambda_0 = 540\ \mu\mu$) als früher (Fig. 4); die

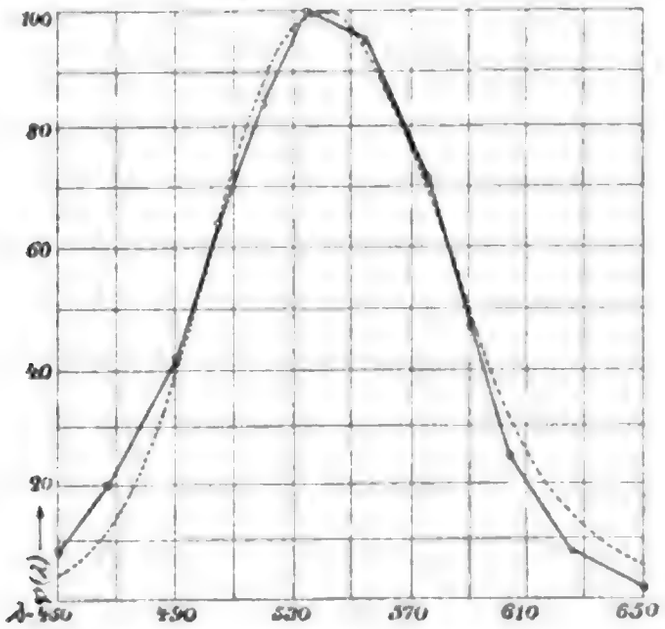


Fig. 10. R. Ritter (Stufe *H*).
⊙ beobachtet, ···· berechnet.

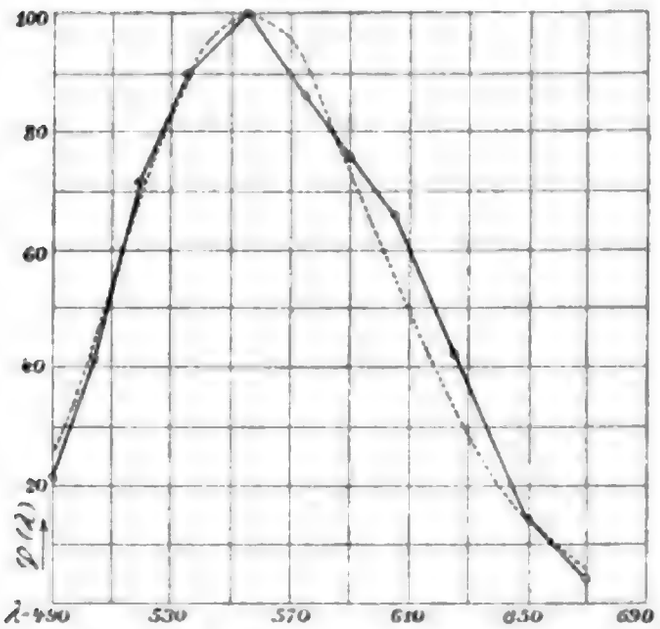


Fig. 11. E. Brodhun (Stufe *H*).
⊙ beobachtet, ···· berechnet.

Kurve zeigt daher jetzt einen viel regelmäßigeren Verlauf. Dasselbe ist zu bemerken in betreff der Kurve von E. Brodhun (links vom Maximum); hier ist das Zusammenfallen der beobachteten Punkte mit der berechneten Kurve sehr gut. Ganz

Digitized by Google

anders verhält sich die rechte Seite der Kurve; in der Fig. 11 liegen die Beobachtungspunkte sehr unregelmäßig, was in der Fig. 5 nicht der Fall ist. Es ist daraus zu schließen, daß man es hier mit irgendwelchen besonderen Umständen zu tun hat, die in der Fig. 5 dadurch unmerklich wurden, daß

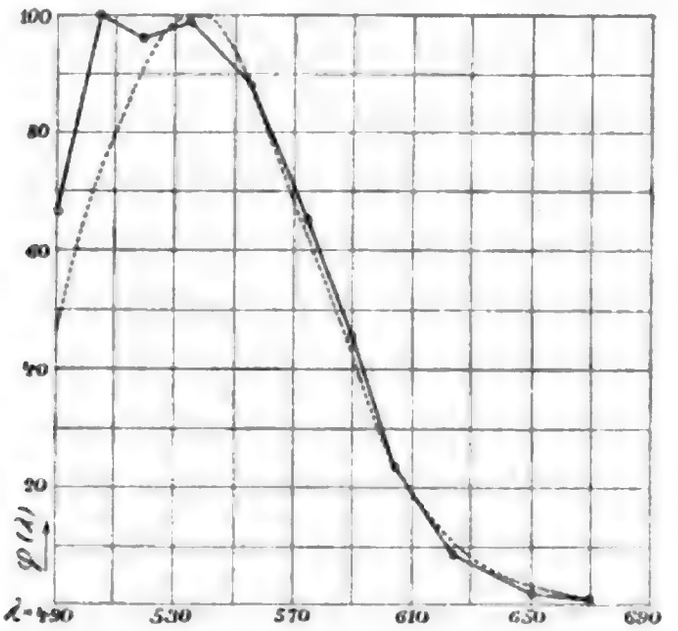


Fig. 12. *X* (Stufe *F*).
⊙ beobachtet, ····· berechnet.

die betreffenden Ordinaten der Kurve zu klein waren. Ob man hier einige Beobachtungs- oder Umrechnungsfehler hat, ist natürlich nicht zu entscheiden.

Sehr auffallend sind die Zahlen von *X* im Gebiete $\lambda = 490$ bis 530 $\mu\mu$ (Tab. XII, Fig. 12); desto interessanter die vorzügliche Übereinstimmung der Beobachtung mit der Rechnung in den übrigen Kurventeilen ($\lambda = 530$—670 $\mu\mu$).

Wir gehen nun zu den trichromatischen Augen über.

Tabelle XIII.

A. König (Helligkeitsstufe *H*). E. Kötgen (Helligkeitsstufe *H*).

λ	490	505	520	535	555	575	590	605	625	650	670
E. K.	23	40	67	87	100	90	89	80	54	23	5,7
F. K.	25	51	77	100	93	85	89	81	61	24	8,6

Wie aus der Fig. 13 zu ersehen ist, zeigen die beiden beobachteten Kurven einen sehr eigentümlichen Verlauf im Spektralgebiete $\lambda = 530$—590 $\mu\mu$. Einen solchen Knick in

Digitized by Google

seiner Kurve hat schon A. König selbst bemerkt[1]), glaubte aber, daß der Grund dieses unglatten Verlaufes der Kurve „ohne Zweifel an der Unsicherheit der benutzten Umrechnungskoeffizienten“ liegt. Da in der Tafel von A. König das Dispersionsspektrum als Abszisse dient, so liegt hier dieser Knick an einer etwas anderen Stelle. Nun findet man gerade denselben Knick auch an den *Helligkeitskurven* von A. König, wo man mit keiner Umrechnung zu tun hatte. Das zeigt ganz klar die Taf. III[2]), und zwar besonders bei den Helligkeitsstufen *B*, *C*, *D*. Freilich sind in den beiden Kurven für *höhere*

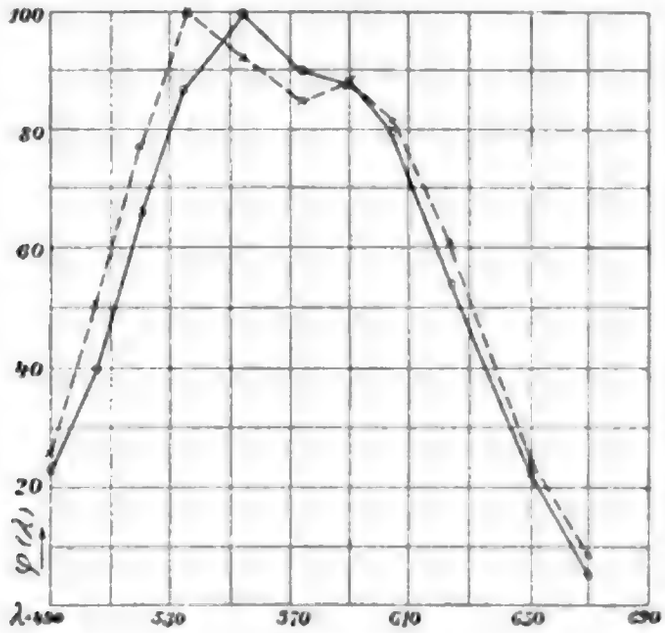


Fig. 13.

A. König, E. Kötgen } (Stufe *H*). ⊙ A. K., × E. K. } beobachtet.

Intensitäten diese Knicke wieder verschwunden, doch ist der Grund davon leicht in einer mehr nach der Höhe ausgezogenen Form der Kurven zu finden; daher tritt dieser Knick hier nur in den Farbenempfindlichkeitskurven auf. Wäre ferner der Grund dieses Umstandes in der Umrechnung, so würde die Abwesenheit des Knickes in den Figg. 6 u. 7 vollkommen unverständlich sein, da die Ordinaten in den betreffenden Kurventeilen doch ziemlich groß sind. Wäre der Knick durch die Lichtabsorption verursacht, so müßte derselbe wieder in den Figg. 6 u. 7

1) A. König, l. c. p. 368; Taf. V.
2) l. c. Taf. III.

Digitized by Google

merklich sein. Wir kommen daher zu folgendem Schluß: wahrscheinlich liegt die Ursache eines unglatten Verlaufes der Kurven bei höheren Intensitäten in dem Umstande, daß jetzt $\varphi(\lambda)$ aus zwei Gliedern zusammengesetzt ist. Damit steht im Einklange, daß z. B. die Kurve bei R. Ritter für dieselbe Helligkeitsstufe *H* einen ganz glatten Verlauf zeigt.

Wir haben daher die Berechnung von *m* für diese Beobachtungen von A. König und E. Kötgen unterlassen.

7. Fortsetzung. Beobachtungen von H. Ebert und S. P. Langley.

Das weitere Beobachtungsmaterial über die Farbenempfindlichkeit des Auges bei sehr niederer Lichtintensität finden wir bei H. Ebert, S. P. Langley und A. Pflüger.

Die Beobachtungen von H. Ebert[1]) beziehen sich auf die Reizschwelle; leider haben wir hier nur fünf Kurvenpunkte auf dem Intervall von 200 $\mu\mu$, so daß der Gang der Kurven in ihrem mittleren, dem wichtigsten Teil, so gut wie unbekannt bleibt. Wir haben hier zwei Beobachtungsreihen, ausgeführt von H. Ebert und J. Seyferth.

Tabelle XIV.

H. Ebert (Reizschwelle). J. Seyferth (Reizschwelle).					
λ	470	500	530	590	675
H. E.	25	50	100	6,0	3,0
J. S.	33	77	100	6,6	4,0

Aus dieser Tabelle ist zunächst zu ersehen, daß die Kurven außerordentlich stark nach den größeren Wellenlängen abfallen ($\lambda = 530$—590) und daß dieselben zwischen $\lambda = 590$ und $\lambda = 675$ außerordentlich flach verlaufen. Der Grund davon ist leicht in den Zahlenreihen für die *Helligkeit* zu finden.

Tabelle XV.

H. Ebert (Helligkeit). J. Seyferth (Helligkeit).					
λ	470	500	530	590	675
H. E.	6,8	41	100	22	62
J. S.	7,3	62	100	25	83

Wie wir sehen, zeigen beide Kurven eine so starke Depression bei $\lambda = 590$ $\mu\mu$, wie es bei den früheren Beobachtungen nie der Fall war. Man hat es hier offenbar mit einer sehr

1) H. Ebert, Wied. Ann. **33.** p. 136. 1888.

Digitized by Google

starken Lichtabsorption zu tun; daher ist es kaum möglich, die Berechnung von m zu unternehmen.

In demselben Jahre, 1888, in welchem H. Ebert seine Beobachtungen publiziert hatte, erschien eine Abhandlung von S. P. Langley[1]) über denselben Gegenstand. Nur bestimmte dieser Forscher nicht die Farbenempfindlichkeit des Auges für die Reizschwelle, sondern diejenige, bei welcher das Lesen einer Logarithmentafel eben noch möglich ist (Helligkeitsstufe *A*?). Die Beobachtungen bei $\lambda = 350, 380, 750, 770\ \mu\mu$ bezeichnet der Verfasser als „extremely diffucult to obtain with precision" und teilt dieselben nur als „supplementary to the others".[2]) Daher lassen auch wir diese Zahlen außer acht.

Tabelle XVI.

S. P. L.

Berechnet mit $\lambda_0 = 560\ \mu\mu$, $m = 205$.

λ	450	500	520	535	550	560	600	625	650	700
beob.	6	26	—	—	100	—	67	—	10	0,56
ber.	0,5	25	56	80	97	100	62	30	11	0,89

Tabelle XVII.

B. E. L.

Berechnet mit $\lambda_0 = 505\ \mu\mu$, $m = 144$.

λ	400	430	450	470	500	535	550	570	600	650	700
beob.	1,4	—	37	—	100	—	62	—	11,5	0,88	0,09
ber.	1,4	14	37	68	99	79	60	31	13	1,5	0,10

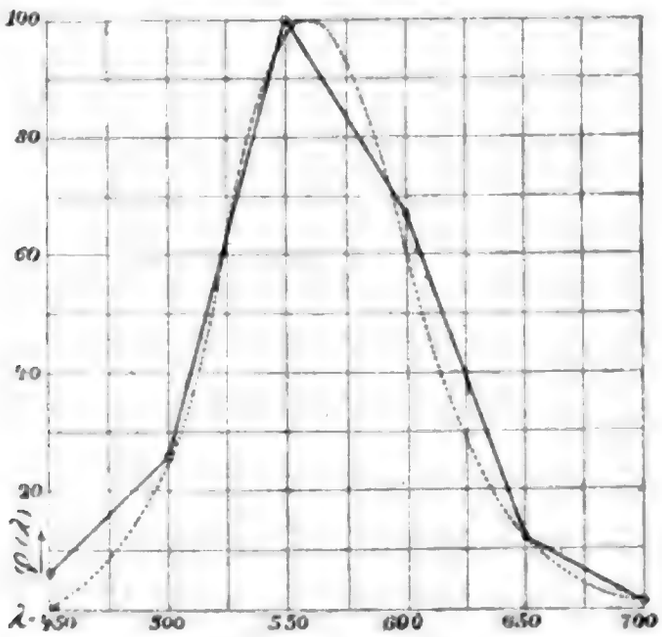


Fig. 14. S. P. L.
⊙ beobachtet, ··· berechnet.

1) S. P. Langley, Amer. Journ. of Science **36.** p. 359. 1888.
2) l. c. p. 370.

Digitized by Google

Die den Tabb. XVI und XVII entsprechenden Kurven sind in den Figg. 14 und 15 dargestellt. In beiden Fällen ist die Übereinstimmung der Beobachtung mit der Rechnung

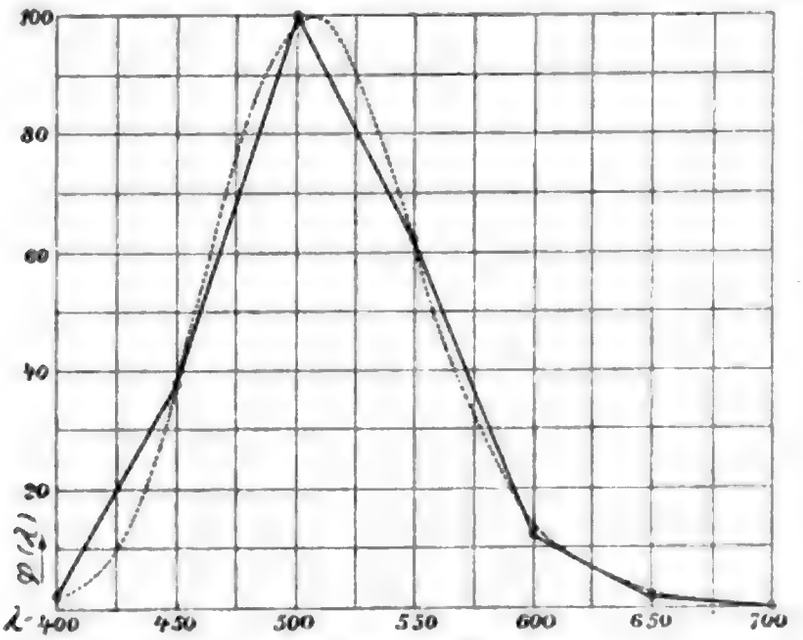


Fig. 15. B. E. L.
⊙ beobachtet, berechnet.

eine vorzügliche. Das ist aber nicht der Fall für die von S. P. Langley mitgeteilten Zahlen von F. V. W. und E. M. Wir haben nämlich

Tabelle XVIII.

F. V. W. und E. M.

λ	400	450	500	550	600	650	700
F. V. W.	1,3	19	100	74	7	0,45	0,063
E. M.	3,0	60	100	85	24	1,8	0,5

und es ist uns nicht gelungen, zu diesen Beobachtungen gut passende Kurven (λ_0, m) zu finden. Dabei ist zu bemerken, daß F. V. W. Brillengläser brauchte von nur 14 cm Fokaldistanz; auch war bei diesem Beobachter die Netzhaut „somewhat deficient in black pigment“.[1]) Der Beobachter E. M. war ein fünfzehnjähriger Knabe mit ganz normalen Augen.

8. Fortsetzung. Die Beobachtungen von A. Pflüger.

Die neuesten Untersuchungen über die Farbenempfindlichkeit des Auges bei der unteren Reizschwelle sind von A. Pflüger

1) S. P. Langley, l. c. p. 370.

Digitized by Google

ausgeführt. Vergleicht man aber die Kurven des Verfassers (im Ganzen 28) für zehn verschiedene Beobachter, so fällt unmittelbar ins Auge der Umstand, daß fast alle Kurven ein deutlich ausgeprägtes Doppelmaximum zeigen. Indem die Lage des Hauptmaximums für verschiedene Personen zwischen $\lambda = 495$ und $\lambda = 525$ $\mu\mu$ schwankt, fällt das zweite Maximum in das Spektralgebiet $\lambda = 460—470$ $\mu\mu$; bei denjenigen Kurven, wo dieses Maximum nicht auftritt, findet man doch eine deutliche Depression der Kurven zwischen $\lambda = 460$ und $\lambda = 500$ $\mu\mu$, d. h. gerade auf der Stelle des Spektrums, wo auch A. König die Wirkung der Absorption des Lichtes in der Macula lutea und der Linse gefunden hatte. Damit aber diese Lichtabsorption bei den Beobachtungen von A. Pflüger so stark wird, sollte fast immer gerade die empfindlichste Netzhautstelle — der gelbe Fleck — teilnehmen, also das Auge den beobachteten Gegenstand fixiert haben.

Und wirklich war das der Fall. Der Beobachter sah die Prismenfläche, auf welcher „eine schwarze Papierfigur" angebracht wurde, „die sich schwarz vom hellen Hintergrunde abhob".[1]) Ferner, um „die Pupille gerade vor die Okularöffnung zu bringen", hat der Verfasser einen besonderen Holzring benutzt, „dessen Rand sich mit leichtem Druck gegen die Umgebung des Auges legte." Der Verfasser konnte nicht entscheiden, ob in seiner Arbeit die „gemessene Empfindlichkeit sich nur auf den gelben Fleck oder auf die umliegenden Teile der Netzhaut bezieht"[2]), da das Bild der leuchtenden Fläche des Prismas auf der Netzhaut die Größe des gelben Fleckes ganz erheblich überstieg; auch wurden keine besonderen Erscheinungen bemerkt, „welche auf ein abweichendes Verhalten des gelben Fleckes gegenüber der umliegenden Netzhautpartien hinweisen könnten." Unserer Meinung nach hat man vielleicht gerade in dem Auftreten des zweiten Maximums der Kurven einen Beweis dafür, daß die gemessene Lichtempfindlichkeit größtenteils sich eben auf den gelben Fleck bezog. Dann scheint es vollkommen verständlich, warum dieses Maximum in gewissen Fällen auch verschwinden kann,

1) A. Pflüger, l. c. p. 192.
2) l. c. p. 193.

Digitized by Google

nämlich wenn das Auge zufällig in eine solche Lage gebracht wird, daß das Bild der leuchtenden Fläche nicht auf den gelben Fleck, sondern auf die umliegenden mehr unempfindliche Netzhautteile fällt. Mit solchem Verschwinden des zweiten Maximums der Kurven hat man bei den Beobachtungen Sch. II, A. III, E. II zu tun. Für den Beobachter Sch. teilt A. Pflüger[1]) z. B. zwei Reihen der Zahlen (die Spaltbreiten s) mit, die der Helligkeit im prismatischen Spektrum umgekehrt proportional sind. Es ergeben sich daraus *die Helligkeiten*, welche in der Tab. XIX zusammengestellt sind.

Tabelle XIX.

Sch.

Helligkeit im prismatischen Spektrum.

λ	443	461	472	483	495	510	525	542	583	639
I	0,41	1,25	—	1,79	3,0	5,0	10,3	4,76	1,39	0,041
II	0,37	1,89	4,55	9,1	11,1	12,7	11,1	5,56	—	—

Wie man sieht, stimmen in beiden Reihen die Zahlen bei $\lambda < 470$ und $\lambda > 510$ ziemlich gut überein, indem für $\lambda = 483 - 510$ die Helligkeit in der Reihe II etwa 3—5mal stärker ist. Dementsprechend zeigt die Empfindlichkeitskurve in diesem Spektralgebiete für die Beobachtung II nur eine Depression, indem man bei der Beobachtung I[2]) ein zweites Kurvenmaximum bekommt. Dabei bemerkt A. Pflüger, daß der Beobachter Sch. „zwischen I und II einen starken Schnupfen durchzumachen hatte".[3])

Somit ist es so gut wie unmöglich, die Kurven von A. Pflüger für unseren Zweck zu benutzen. Ohne Doppelmaximum und mit einem relativ glatten Verlauf scheinen nur die Kurven Sch. II und A. III zu sein. Für diese bekommen wir

Tabelle XX.

Sch. II.

Berechnet mit $\lambda_0 = 490\ \mu\mu$, $m = 370$.

λ	473	461	472	483	490	495	510	525	542
beob.	14	36	64	100	—	87	71	45	16
ber.	14	50	77	96	100	99	75	42	16

1) A. Pflüger, l. c. p. 199.
2) l. c. p. 204.
3) l. c. p. 197.

Digitized by Google

Tabelle XXI.

A. III.

Berechnet mit $\lambda_0 = 498\ \mu\mu$, $m = 270$.

λ	443	461	472	483	495	498	510	525	542	583	639
beob.	18	33	57	81	100	—	87	55	36	3,8	0,34
ber.	15	44	67	88	99	100	93	69	39	4,2	0,045

Die entsprechenden Kurven sind in den Figg. 16 u. 17 dargestellt. Die Übereinstimmung der Beobachtung mit der Rechnung scheint auch hier befriedigend zu sein.

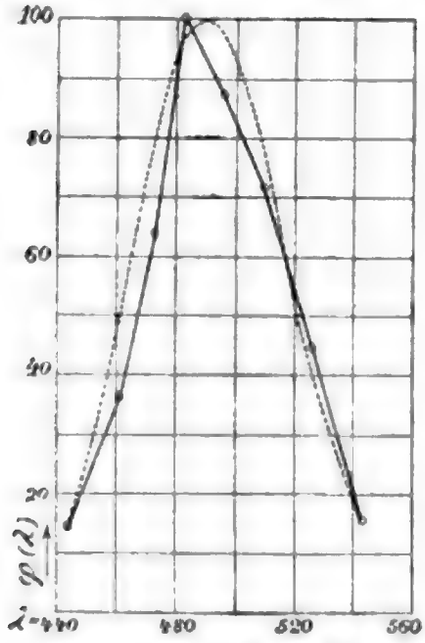


Fig. 16. Sch. II.
⊙ beobachtet, — berechnet.

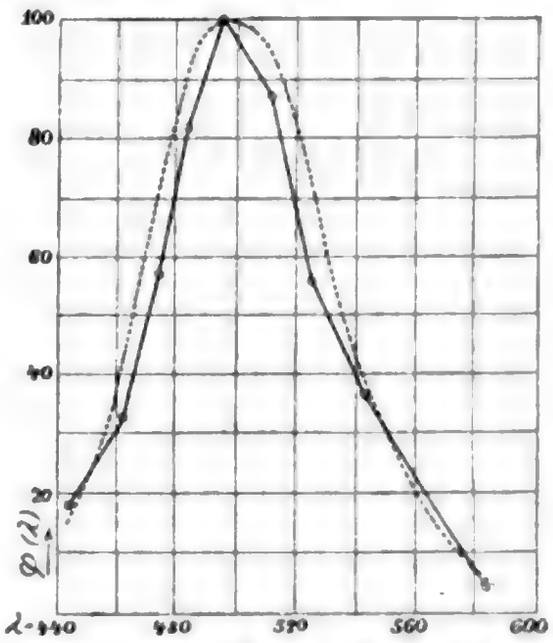


Fig. 17. A. III.
⊙ beobachtet, berechnet.

9. Gesamthelligkeit des schwarzen Körpers.

Nach dem Früheren können wir für nicht zu große Helligkeiten schreiben

$$\varphi = H\left(1 + \frac{\gamma}{n\,T}\right)^{-n},$$

worin

$$\gamma = \frac{n\,c}{\lambda_0\,(n-4)}, \qquad n - 4 = m$$

ist und c für den schwarzen Körper bekanntlich 14700 beträgt.[1])

Zur Prüfung dieser Formel liegt uns leider kein genügendes Beobachtungsmaterial vor. Meines Wissens haben nur Lummer

1) O. Lummer u. E. Pringsheim, Verhandl. d. Deutsch. Physik. Gesellsch. 2. p. 169. 1900.

Digitized by Google

und Pringsheim[1]) einige Zahlen für die Gesamthelligkeit des schwarzen Körpers gegeben und zwar für die Strahlung von 1 qmm in Hefnerkerzen. Diese Zahlen sind in der Tab. XXII wiedergegeben.

Tabelle XXII.

Direkt gefunden		Durch Extrapolation gefunden	
T	φ	T	φ
1448	0,0042	1773	0,1
1598	0,0220	1973	0,5
1708	0,0635	2073	1,0

Dabei sind alle Zahlen für φ mit einem „etwa" begleitet.

Da nun nur die ersten drei Zahlen für φ ziemlich genau sein müssen, so ist es schwer, daraus die drei Unbekannten unserer Formel, nämlich H, λ_0, n zu berechnen; es bleibt dabei n in gewissem Grade unbestimmt. So berechnen wir für φ

Tabelle XXIII

T	$n = 90$	$n = 100$	$n = 150$	$n = 240$	Beob.	E. Rasch Ber.
1448	0,00420	0,00419	0,00420	0,00421	0,0042	—
1598	0,0221	0,0221	0,0221	0,0222	0,0220	0,0224
1708	0,0632	0,0634	0,0627	0,0629	0,0635	—
1773	0,11	0,11	0,11	0,11	0,1	0,11
1973	0,51	0,50	0,49	0,49	0,5	0,484
2073	1,00	0,96	0,93	0,92	1,0	0,911

und sehen, daß die Übereinstimmung der Rechnung mit der Beobachtung am besten für $n = 90$ ist. Berechnen wir aber die entsprechenden Werte für λ_0, so folgt $\lambda_0 = 488, 497, 523, 541\ \mu\mu$.

Die letzte Kolumne der Tabelle gibt die Werte von φ berechnet nach der Formel von E. Rasch[2]), indem man die Zahlen für $T = 1448$ und $T = 1708$ zur Berechnung der Konstanten benutzt. Die von E. Rasch angeführte Tab. 5 zeigt eine bessere Übereinstimmung der Beobachtung mit der Rechnung; doch ist dort fehlerhaft die Differenz für $\varphi_{\text{beob.}}$ und φ_{ber} bei $T = 1448$ gleich 0,7 Proz. angegeben; es soll heißen 7 Proz. Auch benutzt der Verfasser nicht die von Lummer u. Pringsheim mitgeteilten Zahlen, sondern diejenigen von W. Nernst,

1) O. Lummer u. E. Pringsheim, Physik. Zeitschr. **3**. p. 97. 1901.
2) E. Rasch, l. c. p. 202.

Digitized by Google

die auch keinen Anspruch auf Genauigkeit nehmen können, da dieselben mit Hilfe der sogenannten „Potenzregel“ auf Grund der Beobachtungen von Lummer und Pringsheim abgeleitet sind.

Setzt man ferner

$$a\sqrt[n]{H} = 1, \qquad b\,n\sqrt[n]{H} = \gamma,$$

so kann man auch schreiben

$$\varphi = \left(\frac{T}{a\,T+b}\right)^n;$$

dann ergibt sich

Tabelle XXIV.

n	a	b
90	0,8556	299,870
100	0,87085	268,501
150	0,91540	176,319
240	0,94775	109,047

Die Formel kann mit Vorteil benutzt werden, um nach dem beobachteten φ die entsprechende Temperatur zu berechnen. Der Wert von n spielt dann keine besondere Rolle; so finden wir z. B. für $\varphi = 1$ für angeführte n die Temperaturen

$$T = 2076;\ 2078;\ 2084;\ 2089.$$

10. Gesamthelligkeit des leuchtenden Platins.

Für die Strahlung des blanken Platins haben bekanntlich Lummer und Pringsheim[1]) die Formel gegeben

$$e_\lambda = f(T)\,\lambda^{-5}\,e^{-\frac{13130}{\lambda T}},$$

worin $f(T)$ eine unbekannte Funktion bedeutet; bei einer gegebenen Temperatur stellt diese Formel die Beobachtungen „überraschend“ genau dar. Dann ist die photometrische Helligkeit für eine *nahezu monochromatische* Strahlung

$$F(\lambda) = \varphi(\lambda).f(T)\,\lambda^{-5}\,e^{-\frac{13130}{\lambda T}}.$$

Eine solche nahezu monochromatische Strahlung des Platins

1) O. Lummer u. E. Pringsheim, Verhandl. d. Deutsch. Physik. Gesellsch. 1. p. 227 u. 234. 1899.

Digitized by Google

haben Le Chatelier und Boudouard[1]) untersucht, worin λ etwa 659 $\mu\mu$ betrug; dann ist

$$F(\lambda) = Kf(T)\,e^{-\frac{19924}{T}}.$$

Herr E. Rasch hat die genannten Beobachtungen dazu benutzt, um seine Formel

$$F(\lambda) = H\,e^{-\frac{\gamma}{T}}$$

zu prüfen und fand dabei $\gamma = 19800$[2]), H = Konstans.

Wie wir sehen, stimmen die Exponenten von e in beiden Formeln vollkommen gut überein[3]), was aber den Wert von H anbetrifft, so ist derselbe keine Konstante. In der Tat haben wir mit E. Rasch

$$\log F(\lambda) = \log H - \frac{\gamma}{T}\log e,$$

also muß $T\log F(\lambda)$ in seiner Abhängigkeit von T eine gerade Linie darstellen. Der Verfasser hat die Zahlen von $T\log F(\lambda)$ angeführt und die entsprechende Gerade konstruiert.[4]) Nun zeigt aber ein Blick auf die Raschsche Zeichnung ganz klar, daß die Werte von $T\log F(\lambda)$ für niedrige Temperaturen mit dieser Geraden nicht übereinstimmen. Die Arbeit von Le Chatelier und Boudouard blieb mir leider unzugänglich; ich benutze daher direkt die von E. Rasch berechneten Zahlen für $T\log F(\lambda)$, um den Wert von $Kf(T)$ zu finden. In dieser Weise bekommt man

Tabelle XXV.

	T	873	973	1073	1173	1273	1373	1473	1573	1673	1773	1873
10^{-5}	$Kf(T)$	6,9	5,6	5,4	4,8	4,9	4,8	4,8	5,2	5,0	5,1	5,4

Aus dieser Tabelle ist leicht ein deutlicher Zusammenhang von $Kf(T)$ mit der Temperatur zu ersehen, und zwar bei kleinen bez. großen Temperaturen. Für mittlere Temperaturen (1100—1700) zeigt $Kf(T)$ unregelmäßige Schwankungen, bleibt also wirklich nahezu konstant.

---

1) E. Rasch, l. c. p. 198.
2) l. c. p. 200.
3) Vgl. auch R. Lucas, Physik. Zeitschr. 6. p. 19. 1905.
4) E. Rasch, l. c. p. 198.

Digitized by Google

Für die Gesamtstrahlung des blanken Platins berechnen wir jetzt dem früheren ganz analog die Helligkeit

$$\varphi = f(T)\left(\frac{T}{a'T + b'}\right)^n,$$

$$\frac{a'}{b'} = \frac{\lambda_0 (n-4)}{c'},$$

worin der Kürze wegen $13130 = c'$ gesetzt ist. Daraus folgt nach dem Logarithmieren und Differenzieren

$$\frac{d\varphi}{\varphi} = dT\left[\frac{d \lg f(T)}{dT} + \frac{n}{T\left(1 + \frac{\lambda_0 (n-4)}{c'} T\right)}\right].$$

Die Zahlen für $Kf(T)$ sind leider zu ungenau, um daraus $d \lg f(T)/dT$ berechnen zu können. Da aber für die mittleren Temperaturen $f(T)$ nahezu unveränderlich bleibt, so haben wir für *dieses* Temperaturintervall einfach

$$\frac{d\varphi}{\varphi} = dT \frac{n}{T\left(1 + \frac{\lambda_0 (n-4)}{c'} T\right)}.$$

Nun haben Lummer und Kurlbaum[1]) ihre Beobachtungen über die Gesamtstrahlung des blanken Platins durch die empirische Formel darzustellen versucht

$$\frac{\varphi_1}{\varphi_2} = \left(\frac{T_1}{T_2}\right)^x,$$

worin x eine mit der Temperatur wachsende Zahl bedeutet. Anders geschrieben haben wir

$$\frac{d\varphi}{\varphi} = \frac{x}{T} dT.$$

Vergleichen wir diesen Ausdruck mit dem unserigen, so folgt

$$x = \frac{n}{1 + \frac{\lambda_0 (n-4)}{c'} T}.$$

Wir haben oben eine kleine Reihe von den entsprechenden Werten n und λ_0 für Lummer und Pringsheim gefunden (p. 647); es würden daher für *diese* Beobachter folgende Zahlen x sich ergeben.

1) O. Lummer u. F. Kurlbaum, Verhandl. d. Deutsch. Physik. Gesellsch. 2. p. 88. 1900.

Digitized by Google

Tabelle XXVI.

n/T	1100	1200	1400	1600
90	19,9	18,3	16,5	14,7
100	20,0	18,7	16,4	14,7
150	20,3	18,8	16,4	14,5
240	20,5	18,9	16,5	14,5
Lummer u. Kurlbaum	21	19	(18)	15
E. Rasch	22,7	20,8	17,9	15,6

Zieht man in Betracht, daß wir x nach den Angaben von Lummer und Pringsheim ($\lambda_0, n!$) berechnen, so scheint die Übereinstimmung der Rechnung mit der Beobachtung von Lummer und Kurlbaum eine vorzügliche zu sein, freilich mit einer Ausnahme für $T = 1400$. Hier finden wir etwa $x = 16{,}5$, indem nach Lummer und Kurlbaum $x = 18$ sein soll. Nun ist in der Fig. 18 die Kurve $x = \psi(T)$ für blankes

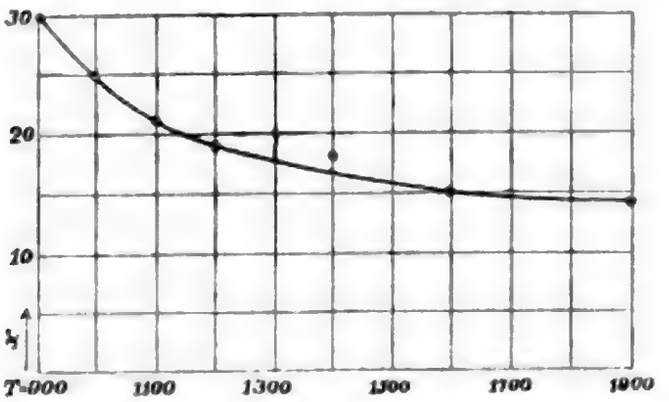


Fig. 18.
O. Lummer und F. Kurlbaum. $x = \psi(T)$.

Platin nach genannten Verfassern gezeichnet. Wir sehen, daß diese Kurve einen genug glatten Verlauf zeigt, wenn man nur den Punkt $x = 18$ ausschließt. Es ist daher zu vermuten, daß diese Zahl etwas fehlerhaft ist.

Die letzte Horizontalreihe der Tab. XXVI stellt die nach der Formel von E. Rasch[1]) $x = 25000/T$ berechneten Zahlen dar.

11. Schluß.

Als Resultat unserer ganzen Untersuchung können wir aussagen, daß die gewonnene Formel für die Farbenempfind-

1) E. Rasch, l. c. p. 197—198.

Digitized by Google

lichkeit des Auges in allen untersuchten Fällen sich ziemlich gut den Beobachtungen anschließt. Eine andere Frage, ob diese Formel eine *theoretische* Bedeutung hat, oder nur als eine *empirische* gelten kann. Aber auch in diesem letzten Falle scheint dieselbe nicht ohne Interesse, da sie meines Wissens zum erstenmal die Farbenempfindlichkeit des Auges mit gewissem Erfolge analytisch darzustellen versucht. Was nun die theoretische Ableitung der Formel anbetrifft, so wird das vermutlich große Schwierigkeiten verursachen. Man muß sich daher begnügen, nur die theoretische Möglichkeit der Formel für die Farbenempfindlichkeit des Auges zu begründen. Das soll in einer späteren Arbeit geschehen.

Kasan, im Herbst 1904.

(Eingegangen 25. Januar 1905.)

Digitized by Google

3. *Über das Verhältnis der mittleren (Bunsenschen) Kalorie zur 15°-Kalorie ($\bar{c}_{0-100}/c_{15}$); von U. Behn.*

(Im Auszuge mitgeteilt im Sitzungsber. der k. preuß. Akad. d. Wissensch. zu Berlin. Physik.-math. Klasse, 12. Jan. 1905)

§ 1. Einleitung.

Im Jahre 1895 wies E. H. Griffiths[1]) darauf hin, wie wichtig eine internationale Verständigung über die Wärmeeinheit sei. Die von ihm diskutierte Angelegenheit wurde dem Committee on Electrical Standards überwiesen, welche dann im folgenden Jahre als theoretische Einheit das Erg, weiter aber, da dieses zu unbequem großen Zahlen führen würde und in keiner einfachen Beziehung zur Wasserkalorie steht, als praktische Einheit 4,2 Joule[2]) vorschlug. Die Beziehung dieser Einheit, die der 7°-Wasserkalorie naheliegt, zur spezifischen Wärme des Wassers müßte dann später genauer festgelegt werden.

Während es aber wohl kaum zweifelhaft ist, daß das Erg als grundlegende Einheit allgemein angenommen werden wird, sind gegen die Wahl der sekundären begründete Bedenken geltend gemacht worden. E. Warburg betonte 1899 in seinem Referat über die Wärmeeinheit[3]) auf der Naturforscherversammlung in München, daß man bei der Wahl der Einheit jede nicht durchaus notwendige Neuerung vermeiden müsse, um die schnelle allgemeine Annahme derselben zu sichern. Er gibt deshalb einer Wasserkalorie den Vorzug. Der Einwand, daß dieser die einfache Beziehung zu den elektrischen Einheiten fehle, trifft das Rowland in gleicher Weise.

Aber auch hier bleibt noch eine Wahl. Während man bei kalorimetrischen Messungen nach der Mischungsmethode naturgemäß eine t^0-Kalorie wählt, wenn man in der Nähe

1) In einem vor der British Association zu Ipswich gehaltenen Vortrage, vgl. Phil. Mag. (5) **40**. p. 431. 1895.

2) Nach E. H. Griffiths Vorschlag als „Rowland" zu bezeichnen.

3) Leipzig, J. A. Barth. 1900.

Digitized by Google

von t^0 arbeitet, ist das Eiskalorimeter nach Bunsens Vorgang[1]) bisher stets mit Wasser von 100°, also mit der mittleren Kalorie ($\bar{c}_{0-100}$), geeicht worden. Warburg entscheidet sich hier, obwohl des Vorzuges der mittleren Kalorie, von thermometrischen Messungen unabhängiger zu sein, wohl bewußt, für die t^0-Kalorie (und zwar für c_{15}). In der Tat wird wohl die überwiegende Mehrzahl kalorimetrischer Bestimmungen mit dem Wasserkalorimeter ausgeführt, und um die mit dem Eiskalorimeter erhaltenen Resultate mit diesen vergleichbar zu machen, müßte eben nur das Verhältnis $\bar{c}_{0-100}/c_{15}$ möglichst genau bestimmt werden.

Dieser aus Warburgs Referat geschöpften Anregung folgend, habe ich mich in den letzten Jahren mit der angegebenen Aufgabe beschäftigt. Die Versuche wurden ausgeführt mit Unterstützung der Royal Society of London, der ich auch hier meinen ergebensten Dank sage.

§ 2. Wahl der Methode und Präzisierung der Aufgabe.

Um das Verhältnis $\bar{c}_{0-100}/c_{15}$ zu bestimmen, kann man sich außer elektrischer Methoden der Mischungsmethode oder des Eiskalorimeters bedienen. Ich habe für meine Messungen das Eiskalorimeter benutzt und stellte mir die Aufgabe, diejenige Quecksilbermenge zu bestimmen, die in das Kalorimeter eindringen würde, wenn man eine 15°-Kalorie einbrächte. Zu diesem Zweck habe ich die Quecksilbermengen bestimmt, die in das Eiskalorimeter eindringen 1. wenn man Wasser von 10° und 2. wenn man Wasser von 20° einbringt. (Ich werde diese Mengen 10 $\bar{q}_{0-10}$ und 20 $\bar{q}_{0-10}$ nennen.) Hieraus ergibt sich diejenige Menge, die dem c_{15} entspricht[2]) (q_{15}), in einfachster Weise. Für die dem $\bar{c}_{0-100}$ entsprechende Quecksilbermenge ($\bar{q}_{0-100}$) liegen schon drei Messungen vor: von R. Bunsen[3]), A. Schuller und V. Wartha[4]) und von A. W. Velten.[5]) Bunsens Messung ist, wie er l. c. selbst

1) R. Bunsen, Pogg. Ann. **141.** p. 1. 1870; ferner z. B. A. Schuller u. V. Wartha, Wied. Ann. **2.** p. 359. 1877; A. W. Velten, Wied. Ann. **21.** p. 58. 1884; C. Dieterici, Wied. Ann. **33.** p. 417. 1888.

2) Vgl. § 7.

3) R. Bunsen, Pogg. Ann. **141.** p. 1. 1870.

4) A. Schuller u. V. Wartha, Wied. Ann. **2.** p. 359. 1877.

5) A. W. Velten, Wied. Ann. **21.** p. 58. 1884.

Digitized by Google

angibt, nur eine vorläufige. Das Mittel der beiden anderen Werte, die etwa den gleichen wahrscheinlichen Fehler haben, ist

$$\bar{q}_{0-100} = \frac{15{,}442 + 15{,}471}{2} = 15{,}456 \text{ mg}.$$

Dieser Wert[1]) ist von mir bei der Berechnung des $\bar{c}_{0-100}/c_{15}$ zugrunde gelegt.

§ 3. Apparate und Einrichtungen.

Ein etwa 20 cm³ fassendes zylindrisches Platingefäß (Fig. 1) wurde fast vollständig[2]) mit ausgekochtem destillierten Wasser gefüllt und durch Zuschweißen des Röhrchens bei *a* geschlossen. Die Länge des zylindrischen Teiles des Gefäßes betrug 10 cm, der Durchmesser 1,65 cm, die Wandstärke 0,015 cm. Bei *b* und *c* war dasselbe mit Gold gelötet. Dieses Platingefäß wurde längere Zeit (mindestens 4 Stunden) vor dem Versuche in den obersten Teil des Hohlraumes *h* eines Wasserbades *W* (Figg. 2 u. 3) gebracht und dort mittels eines dünnen Seidenfadens *s* aufgehängt. Das umgebende Wasserbad von etwa 3¾ Liter Inhalt konnte, geschützt durch mehrere wärmeisolierende Hüllen, ohne Schwierigkeit während einer Stunde auf einer Temperatur erhalten werden, die sich um weniger als 0,01° änderte. Räumlich war hierbei die Temperatur des Wassers, soweit meßbar, völlig gleichförmig. Es wurde zuerst versucht, zur Wärmeisolation ein zylindrisches Vakuummantelgefäß von 15 cm innerer Weite herzustellen, dies gelang jedoch nicht, da die Gefäße, selbst vorsichtig gekühlt[3]), doch immer zersprangen. Es wurde daher der Zwischenraum eines solchen versilberten Gefäßes *p* mit Eiderdaunen gefüllt (Fig. 3), dasselbe auch außen noch mit einem gleichen Mantel *m* umgeben und über und unter dem Wasserbad passend geformte Kissen

Fig. 1 (½ nat. Gr.).

1) Vgl. hierzu C. Dieterici, nächstes Heft der Annalen.

2) 97 Proz., nach dem Schließen gemessen durch Bestimmung des Auftriebes in Wasser.

3) Hrn. R. Burger, Berlin, bin ich für seine Bemühungen dankbar; ebenso der Firma Schott u. Genossen, Jena, die das Kühlen ausführte. Die Gefäße sprangen trotzdem regelmäßig beim Evakuieren am oberen Rande infolge des äußeren Überdruckes.

Digitized by Google

(K [1]) und k) mit gleicher Füllung angebracht. Die Hüllen, die in der Figur mit kleinen Buchstaben bezeichnet sind, getragen von der Geradführung G (Fig. 4), konnten mit *einem* Griff nach unten hin beseitigt und nun das Wasserbad auf einer an der Decke befestigten Schieneneinrichtung (S) über das

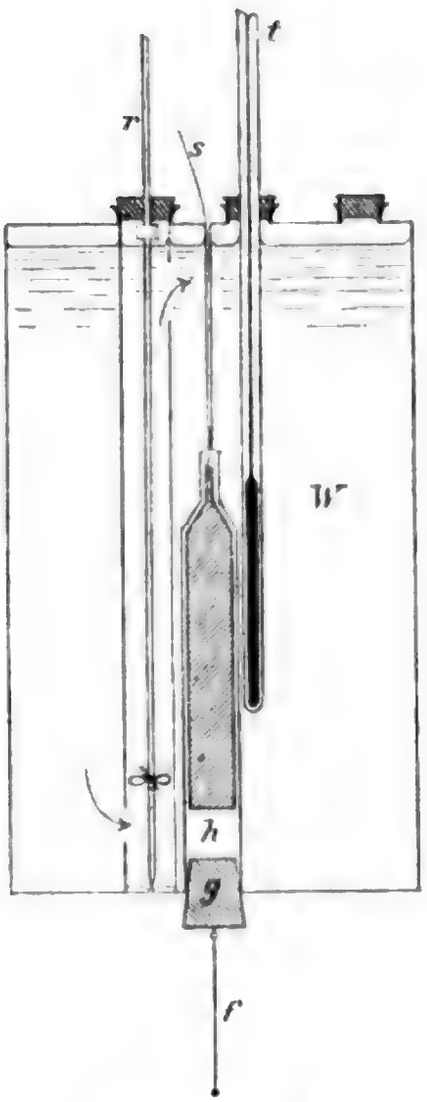


Fig. 2 ($^1/_4$ nat. Gr.).

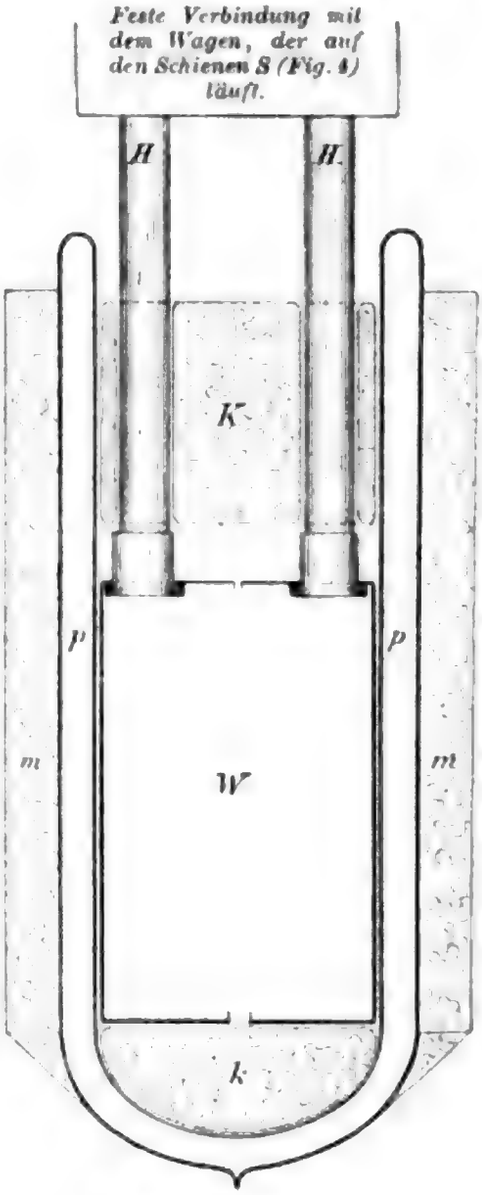


Fig. 3 ($^1/_6$ nat. Gr.).

Eiskalorimeter gebracht werden. Dieses war der Hauptsache nach, wie dasjenige von Schuller und Wartha angeordnet, wie aus Fig. 5 [2]) ersichtlich ist und hatte nach außen hin eine

1) K hat vier eingenähte Filzschläuche zum Durchlaß von Thermometer, Rührwerk und den beiden Rundhölzern H.

2) Der Deckel der äußeren Kalorimeterkiste ist in der Figur weggelassen.

Digitized by Google

gute Wärmeisolation, so daß von den im äußeren Eismantel enthaltenen 50 kg pro Tag etwa nur 5 kg schmolzen. Über die Einrichtung und Behandlung des Eiskalorimeters soll später[1]) eingehend berichtet werden. Es sei hier nur betont, daß besondere Sorgfalt auf die Erzielung einer völlig luft-

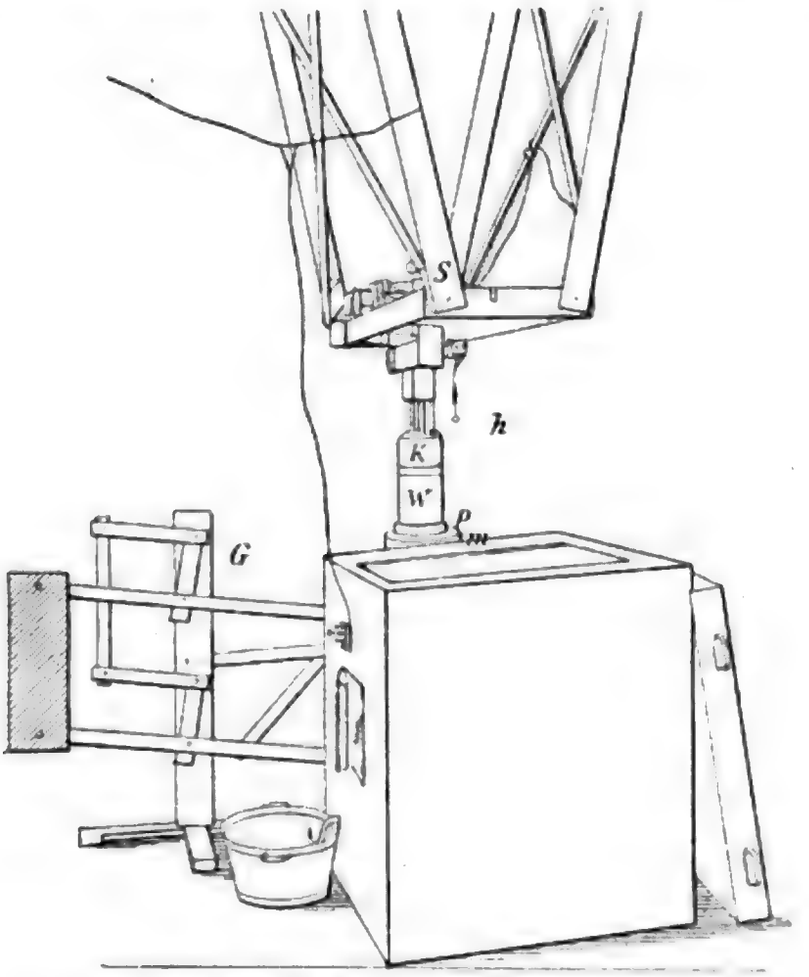


Fig. 4 (ca. $^1/_{35}$ nat. Gr.).
(p reicht normal bis zur Höhe h.) In der Abbildung ist der Moment vor dem Einbringen des Platingefäßes in das Kalorimeter wiedergegeben. Der Schnurlauf zwischen Motor und Rührwerk ist bereits gelöst; p, m mittels G zu $^3/_4$ gesenkt. Danach wird W frei und wird auf S vorgerollt.

freien Wasserfüllung und auf die Reinheit des verwendeten Quecksilbers verwandt wurde.

§ 4. Gang der Versuche.

Vor jedem Versuch wurde (in der Regel am Abend vorher) das Platingefäß in den inneren Hohlraum des Wasserbades

1) Voraussichtlich in den Ann. d. Phys. 1905.

Digitized by Google

gebracht und dieses in seine Hüllen eingesenkt. Am nächsten Morgen wurde dann der Gang des Thermometers (t in Fig. 2) unter Benutzung des Rührwerkes r beobachtet. Das Minimum der Temperatur, das im Zimmer selbst früh morgens erreicht wird, stellt sich im Wasserbad ganz flach, etwa gegen Mittag ein. Um diese Zeit änderte sich dann die Temperatur oft

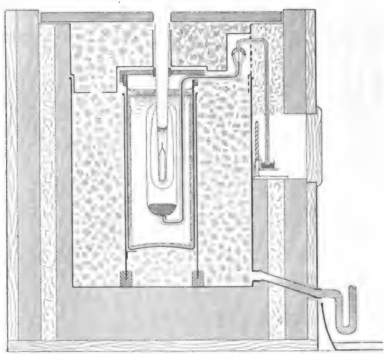


Fig. 5 ($^1/_{12}$ nat. Gr.).

schon ohne besondere Maßnahmen pro Stunde um weniger als 0,01°.[1])

Vorversuche hatten ergeben, daß das Platingefäß[2]) in etwa 30 Min. die Temperatur des Bades auf 0,01° genau annahm. Nachdem also die Angaben des Thermometers seit mindestens

1) Die 10°-Serie wurde im Beginn des Frühlings, die 20°-Serie im Sommer ausgeführt, also zu Zeiten, wo die Zimmertemperatur von selbst etwa 10° und 20° betrug.

2) Dasselbe paßte in den Hohlraum h so gut, daß man es mit einem ungefalteten Stückchen Papier festklemmen konnte. In der Fig. 2 ist der Deutlichkeit halber der Zwischenraum vergrößert dargestellt.

Digitized by Google

einer Stunde bis auf 0,01° konstant geworden waren und nach Auswechselung des Quecksilbersnäpfchens *q* am Kalorimeter fand die Überführung des Platingefäßes in das Eiskalorimeter statt. Die Hülle des Wasserbades wurde entfernt, der Gummistopfen *g* (Fig. 2) am hängenden Faden *f* herausgezogen, das Badgefäß über das Kalorimeter gerollt, wo es in passender Stellung durch eine Einschnappvorrichtung festgehalten wurde. Dann wurde das Ende des Seidenfadens gelöst und nun das Platingefäß schnell heruntergelassen. Dieser ganze Vorgang der Überführung dauerte etwa 5 Sek., das Herablassen[1]) des Platingefäßes schätzungsweise $^1/_5$ Sek. $^1/_2$ bis 2 Stunden später wurde dann das Quecksilbernäpfchen ausgewechselt und die weitere Veränderung seines Inhaltes kontrolliert.[2])

§ 5. Wägung des Platingefäßes und spezifische Wärme des Platins.

Das Platingefäß wog mit Wasserfüllung (auf luftleeren Raum reduziert) 40,2776 g.[3]) Davon kommen auf das

Platin	19,2260
Wasserinhalt	21,0510
Luftinhalt	0,0006

In der Zahl für Platin sind etwa 0,3 g Iridium einbegriffen und ebensoviel Gold, mit welchem der Zylinder bei *b* und *c* gelötet war.[4])

Die spezifische Wärme des Platins zwischen 0 und 20° wurde bestimmt an einem etwa 500 g schweren Platinzylinder[5])

1) Das Platingefäß ins Kalorimeter fallen zu lassen, ist nicht zulässig.

2) Will man genaue Resultate mit dem Eiskalorimeter erhalten, so kommt auf Form und Behandlung der Ausflußkapillare, ihrer Mündung, auf die Stellung und Auswechselung der Quecksilbergefäße viel an. Dies sowie die Art, wie am besten die laufenden Wägungen der Quecksilbergefäße in Rechnung zu ziehen sind, soll später in den Annalen der Physik diskutiert werden.

3) Die Abnutzung betrug etwa $^1/_{100000}$.

4) Nach Angabe von W. C. Heraeus, Hanau.

5) Von W. C. Heraeus freundlichst zur Verfügung gestellt; genauere Angaben über diese Messung sollen ebenfalls in den Annalen veröffentlicht werden.

Digitized by Google

zu 0,03131 bezogen auf c_{15}.[1]) Die spezifische Wärme für Gold ist etwas kleiner, die für Iridium etwas größer; die beiden Beimengungen machen also keine Korrektur nötig.

Zur Berechnung des Wasserwertes für beide Versuchsserien wurde 0,0312 eingesetzt:

$$19{,}2260 \cdot 0{,}0312 = \begin{array}{r} 21{,}0510 \text{ (Wasser)} \\ 0{,}6000 \text{ (Platin)} \\ \hline 21{,}6510 \end{array}$$

§ 6. Resultate der 10°-Serie.

Von Vorversuchen abgesehen, die allerdings bei weitem die längste Zeit in Anspruch nahmen, sind im folgenden sämtliche Versuchsresultate angeführt. Obgleich es vielleicht gerechtfertigt wäre, einige der einzelnen Resultate, die starke Abweichungen zeigen, auf Grund der Notizen im Tagebuch auszulassen, ist dies nicht geschehen, weil die Grenzen objektiver Begründung nicht immer sicher festzustellen sind.

In der Versuchsserie, bei der Wasser von etwa 10° benutzt wurde, sind elf Versuche ausgeführt. Die Quecksilbermenge, die eingesaugt wurde, betrug auf 10,000° reduziert:

3,3664 g
3,3634
3,3602
3,3668
3,3635
3,3645
3,3601
3,3690
3,3687
3,3642
3,3663
3,3648 g

$$3{,}3648 : 21{,}6510 = 0{,}15541$$

Also entspricht dem $\bar{c}_{0-10}$ die Quecksilbermenge

0,015 541 g

Die maximale Abweichung vom Mittel beträgt 0,14 Proz.; der wahrscheinliche Fehler[2]) des Mittels ist 0,02 Proz. Die

1) Unter Benutzung der weiter unten mitgeteilten Zahlen.

2) Die Diskussion systematischer Fehler vgl. weiter unten.

Digitized by Google

Anfangstemperaturen des Wasserbades wurden mit einem Einschlußthermometer P.T.R. Nr. 18562 aus Jenaer Glas 59^{III} gemessen, dessen Angaben durch Eichung von seiten der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt vor und nach dem Gebrauch auf das Wasserstoffthermometer reduziert und auf 0,005° genau korrigiert waren. Die Anfangstemperaturen lagen zwischen 9,4° und 10,7°. Um die Korrektur, die für 1° Abweichung von der normalen Anfangstemperatur 10° anzubringen ist, zu bestimmen, nehmen wir an, wir hätten $\bar{c}_{0-(10\pm1)}$ statt $\bar{c}_{0-10}$ gemessen. Die Korrektur beträgt

$$\bar{c}_{0-10} - \bar{c}_{0-(10\pm1)} = \frac{1}{10}\int_0^{10} c\,dt - \frac{1}{10\pm1}\int_0^{10\pm1} c\,dt$$

$$= \bar{c}_{0-10} - \frac{\bar{c}_{0-10}\cdot 10 \pm c_{10}}{10\pm1}$$

annähernd, und ist für die entsprechenden Quecksilbermengen prozentuell dieselbe. Da die relative Veränderung der spezifischen Wärme des Wassers zwischen 0 und 20° hierfür hinreichend genau bekannt ist, wurde diese Korrektur angebracht. Es war zu wählen zwischen den Formeln

(1) $$c = 1 - 10^{-4}\{2{,}7\,(t-15) - 0{,}1\,(t-15)^2\}\,^{1}),$$

anders geschrieben

(2) $$c = 1{,}0063 - 10^{-4}\{5{,}7\,t - 0{,}1\,t^2\}$$

und nach den neueren Messungen von Callendar und Barnes[2]) etwa

(3) $$c = 1{,}0091 - 10^{-4}\{8{,}82\,t - 0{,}18\,t^2\}.$$

1) Die Formel ist von E. Warburg (l. c.) für das Intervall 10° bis 20° aufgestellt; sie gibt den Mittelwert der Messungen von H. A. Rowland u. E. H. Griffiths, Proc. Roy. Soc. **61.** p. 479. 1897; A. Bartoli u. E. Stracciati, Nuov. Cim. (3) **34.** p. 64—67. 1893 und E. Lüdin, Mitt. d. naturw. Ges. Winterthur 1900, und kann mit geringerer Genauigkeit bis 0° angewandt werden.

2) Literaturangaben vgl. § 8.

Digitized by Google

Der Unterschied im Resultat, je nachdem (2) oder (3) angewendet wird, erreicht noch nicht 0,01 Proz. Formel (3) wurde gewählt.

§ 7. Resultate der 20°-Serie.

Die zweite Versuchsserie, bei der Wasser von etwa 20° benutzt wurde, bestand aus sieben Versuchen. Die Anfangstemperaturen lagen zwischen 19,8 und 23,9°. Die gemessenen Quecksilbermengen auf 20,000° reduziert sind:

6,7127 g	
6,7155	
6,7147	$6{,}7124 : 21{,}6510 = 0{,}31002$
6,7120	
6,7105	Also entspricht dem $\bar{c}_{0-20}$ die Quecksilbermenge
6,7100	**0,015501 g**
6,7113	
6,7124 g	

Die maximale Abweichung vom Mittel beträgt hier nur 0,05 Proz.; der wahrscheinliche Fehler des Mittels 0,008 Proz.

Es läßt sich nun die Quecksilbermenge, die dem c_{15} entspricht, auf zwei Wegen finden: Entweder man berechnet aus einer Gleichung, die für c zwischen 0 und 20° gültig ist, das Verhältnis $c_{15}/\bar{c}_{0-20}$ und findet so

$$q_{15} = \frac{c_{15}}{\bar{c}_{0-20}} \cdot \bar{q}_{0-20}.$$

Oder man berechnet aus $\bar{q}_{0-20}$ und $\bar{q}_{0-10}$ $\bar{q}_{10-20}$, das mit q_{15} ja schon fast identisch ist, und hat dann

$$q_{15} = \frac{c_{15}}{\bar{c}_{10-20}} \cdot \bar{q}_{10-20}.$$

So geht zwar der Wert $\bar{q}_{0-10}$, der nach den obigen Messungen naturgemäß nicht so genau bekannt ist wie $\bar{q}_{0-20}$, ein, dafür brauchen wir hier aber nur die relativen Werte für c zwischen 10 und 20°, d. h. in demjenigen Gebiet, in dem sie am besten bekannt sind. Es empfiehlt sich also, den letzten Weg einzuschlagen. Wir erhalten zunächst

$$\bar{q}_{10-20} = 0{,}015461 \text{ g},$$

Digitized by Google

und dann, einerlei ob man Formel (2) oder (3) benutzt,

$$q_{15} = \mathbf{0{,}015460\ g.}$$

Es ist also, wenn man 0,015456 [1]) für $\bar{c}_{0-100}$ einsetzt

$$\frac{\bar{c}_{0-100}}{c_{15}} = \frac{\bar{q}_{0-100}}{q_{15}} = \frac{0{,}015456}{0{,}015460} = 0{,}9997\,.$$

Es ist übrigens bemerkenswert, daß, wenn man zur Berechnung von q_{15} den ersten der oben bezeichneten Wege wählt, man bei Benutzung der Formel (3) genau dasselbe Resultat wie oben erhält.

§ 8. Systematische Fehler.

1. Das Gewicht des Platinzylinders und seines Wasserinhaltes wurde nach Beendigung der Versuche kontrolliert dadurch, daß derselbe angeschnitten, entleert, getrocknet und wieder gewogen wurde.

2. Der Hohlraum *h* des Wasserbades war oben fast, unten vollkommen luftdicht verschlossen. Schornsteinwirkung (die übrigens wohl nur bei größeren Temperaturdifferenzen des Bades gegen die Umgebung zu fürchten ist) konnte also nicht eintreten.

3. Eine merkliche Wärmeabgabe des Platinzylinders beim Hinunterlassen ist, da die Zimmerluft mit der des Bades auf ca. 1° übereinstimmte, ausgeschlossen.

4. Zum Einsinken in die Spülflüssigkeit des inneren Kalorimeterrohres bis zur Lotnaht *c* (Fig. 1) brauchte der Platinzylinder ca. 5 Sek. Es ist möglich, daß während dieser Zeit eine Wärmemenge an die Luft abgegeben wurde, die die Größenordnung von 0,01 Proz. erreichte. Eine Erweiterung des Kalorimeterrohres hätte diesem Übelstand abgeholfen, aber neue verursacht.

5. Nach dem Einsinken bildet die Spülflüssigkeit eine wärmeisolierende Schicht über dem Platingefäß. Das lehrt z. B. auch die Art, wie der Eismantel im Gebrauch wegschmilzt (vgl. Bunsen l. c.). Wird noch Wärme an die darüberstehende Luft abgegeben, so hilft ein oben aufgesetzter

1) Vgl. § 2.

Digitized by Google

Pfropfen (wie Bunsen ihn verwendet) nichts, da die Wände des Rohres ja 0° haben, die steigende Luft also stets wieder abkühlen.

6. Auf völlige Luftfreiheit des Eismantels ist der größte Wert zu legen. Das Eis muß glasklar aussehen. Das Wasser wird im Vakuum ausgekocht und eingefüllt; außerdem empfiehlt es sich den Eismantel langsam zu bilden. Die innerste Schicht desselben, die man schnell entstehen lassen muß (wegen der äußerst hartnäckigen Unterkühlung), entfernt man am besten vor dem ersten Versuch.

7. Über die hinreichende Höhe des Eismantels gaben Vorversuche Auskunft.

8. Die Aufstellung der Quecksilbernäpfe, sowie die Korrekturrechnung für die eingesaugten Quecksilbermengen kann zu mehreren allerdings nur geringfügigen Fehlerquellen werden. Ich verweise hier, sowie was die Bemerkungen 3 bis 7 betrifft, auf die eingehende Diskussion.[1])

9. Von dem benutzten Seidenfaden geben etwa 10 cm ihre Wärme im Kalorimeter ab; diese 10 cm wogen 0,0013 g.

§ 9. Fremde Resultate.

Ältere Werte für das Verhältnis $\bar{c}_{0-100}/c_{15}$ sind in Warburgs Referat[2]) aufgeführt:

„Lüdin[3]) findet aus seinen verbesserten Werten der spezifischen Wärme des Wassers zwischen 0° und 100°

$$\frac{\bar{c}_{0-100}}{c_{15}} = 1{,}0052\,.$$

Dieterici findet das Arbeitsäquivalent der mittleren Kalorie gleich 4,233 Joule.[4]) Daraus folgt in Verbindung mit dem von Rowland bestimmten Arbeitsäquivalent der 15°-Kalorie

$$\frac{\bar{c}_{0-100}}{c_{15}} = \frac{4232}{4189} = 1{,}0103\,.$$

1) l. c.

2) E. Warburg, l. c.

3) E. Lüdin, Mitteil. der Naturwiss. Ges. Winterthur 1900.

4) Diet ericis Wert ist hier auf das internationale Ohm umgerechnet. Vgl. E. H. Griffiths, Phil. Mag. **40.** p. 446. 1895.

Digitized by Google

Endlich folgt aus Versuchen von Joly[1]) mit dem Dampfkalorimeter, wenn Griffiths' Ausdruck der latenten Verdampfungswärme des Wassers bezüglich der 15°-Kalorie angenommen wird:

$$\frac{\bar{c}_{0-100}}{c_{15}} = 0{,}9957.\text{“}$$

Die Abweichungen gingen also hier noch bis zu 1,5 Proz.

Seit einigen Jahren beschäftigten sich Callendar und Barnes[2]) mit der Bestimmung der spezifischen Wärme des Wasser zwischen 0° und 100°.

Callendar[3]) findet

$$\frac{\bar{c}_{0-100}}{c_{15}} = 1{,}0004\,.$$

Barnes[4])

$$\frac{4{,}1833^{5})}{4{,}1840} = 0{,}9998\,.$$

Der letzte Wert ist wohl besonders deshalb bemerkenswert, weil Barnes mit H. Lester Cooke[6]) zusammen die spezifische Wärme des Wassers bis $-5°$ verfolgt hat, und dadurch die Werte für den bisher nur mangelhaft bekannten Verlauf der spezifischen Wärme des Wassers in der Nähe von 0° besser gestützt erscheinen.

Meine Werte für $\bar{q}_{0-10}$ und $\bar{q}_{0-20}$ sind übrigens insofern mit den Resultaten anderer vergleichbar, als die Differenz derselben, prozentuell ausgedrückt gleich $\bar{c}_{0-10} - \bar{c}_{0-20}$ sein müßte.

Letzteres ist nun nach

Bartoli u. Stracciati-Lüdin	0,32 Proz.
Rowland-Griffiths (extrapoliert) . .	0,40 „
(Callendar) u. Barnes	0,52 „
Behn	0,51 „

1) J. Joly, Phil. Trans. **186.** Part. I. p. 322. 1895. Die Umrechnung von der Stickstoff- auf die Wasserstoffskala bringt hier keinen Unterschied. Vgl. F. Grützmacher, Wied. Ann. **68.** p. 771. 1899.

2) H. L. Callendar und H. T. Barnes, Nature **60.** p. 585. 1899. The Electrician **43.** p. 775. 1899. H. T. Barnes, Proc. Roy. Soc. **67.** p. 238. 1900.

3) H. L. Callendar, Rep. Brit. Ass. Glasgow p. 34. 1901.

4) H. T. Barnes, Phil. Trans. (of Canada?) (A) **199.** p. 149. 1902.

5) Fast identisch mit dem Wert 4,1832 von Reynolds und Moorby.

6) H. T. Barnes u. H. Lester Cooke, Phys. Rev. **15.** p. 65. 1902.

Digitized by Google

Aus den Werten von Callendar und Barnes ergibt sich also, daß die mittlere Kalorie der 15°-Kalorie jedenfalls sehr nahe liegt. Zu demselben Resultat führen auch meine Messungen, durch die überdies das Eiskalorimeter mit der 15°-Kalorie direkt geeicht wurde.

Man kann also jetzt das Resultat jeder eiskalorimetrischen Messung (sofern die eingesaugten Quecksilbermengen angegeben sind) in 15°-Kalorien ausdrücken.

Frankfurt a. M., Physik. Abt. d. Physik. Vereins, Dez. 1904.

(Eingegangen 17. Januar 1905.)

Digitized by Google

4. *Über strahlenartige Einwirkungen auf die photographische Bromsilbergelatine; von W. Merckens.*

Mit Untersuchungen über die strahlenartigen Einwirkungen von organischen und anorganischen Körpern auf die photographische Bromsilbergelatineschicht beschäftigt, sammelte sich eine umfangreiche Literatur an, aus der ersichtlich ist, daß die Meinungen über die Natur der Einwirkungen dieser Substanzen auf die Bromsilbergelatine sehr auseinandergehen. Tatsache ist, daß eine Reihe von Hölzern und holzstoffhaltigen Substanzen (gewisse Papiersorten), Harze und flüssige organische Körper (Terpene, Dipenten, Phenol, Alkohole und Äther) sowie anorganische Körper (eine Reihe Metalle, Wasserstoffsuperoxyd, Chlor, Schwefelwasserstoff, Ozon etc.) in ähnlicher Weise wie Lichtwellen auf die photographische Schicht einwirken, insoweit als entwickelbare Eindrücke entstehen. Zweck meiner Untersuchungen war festzustellen, ob tatsächlich Strahlenwirkung (d. h. eine Wirkung hervorgerufen durch Ätherschwingungen) bei den betreffenden Reaktionen vorliegt, oder ob diese Einwirkungen rein chemischer Natur sind. Da die Veröffentlichungen auf diesem Gebiete sehr zerstreut sind, halte ich es für zweckmäßig, an dieser Stelle einen zusammenfassenden kurzen Auszug der Literatur zu geben, wobei selbstverständlich nur auf die in Frage kommenden wesentlichsten Momente der betreffenden Arbeiten eingegangen werden kann. Die ersten Versuche auf dem Gebiete der Einwirkungen von Körpern auf die photographische Schicht bei Abwesenheit von Licht datieren von Nièpce de St. Victor und wurden später von Laborde bestätigt. Nièpce de St. Victor fand, daß sogenanntes „dunkles" Papier, d. h. Papier, das lange Zeit im Dunkeln aufbewahrt wurde, beim Bestrahlen im Sonnenlicht und nach langem Aufbewahren in einer licht- und luftdicht verschlossenen Blechbüchse ein photographisches Papier, das nach einigen Monaten auf die geöffnete Büchse gedrückt wurde, schwärzte.

Digitized by Google

Kapitän Colson wies 1890 nach, daß blanke Aluminium- und Zinkplatten selbst auf einige Entfernung hier die Schicht derart beeinflussen, daß entwickelbare Veränderungen in der lichtempfindlichen Schicht entstehen. Die ersten eingehenden Versuche stammen von Sir William J. Russell, dessen umfangreiche Arbeit im Jahre 1898 der „Royal Institution" vorgelegt wurde. Verfasser fand, daß Magnesium, Zink, Kadmium, Nickel, Aluminium, Blei, Wismut, Zinn und Kobalt in absteigender Stärke auf Bromsilbergelatine einwirken. Russell fand ferner als wirksam die Terpene, Dipenten, ätherische Öle, Fette, Öle, Federn und Holz. Diese Wirkungen durchdrangen Gelatine, tierische Membran, Eiweiß, Kollodium und Guttapercha. Als Erklärung gab Russell die nachweisbare Bildung von Wasserstoffsuperoxyd an der Oberfläche der betreffenden Körper an, und bewies auch zugleich daß $^1/_{1\,000\,000}$ Gewichtsteil Wasserstoffsuperoxyd noch genüge, um auf Bromsilbergelatine einzuwirken. In einer zweiten Arbeit (Proc. Roy. Soc. 1899) führt Russell seine Untersuchungen fort, und zwar speziell über organische Substanzen wie Hölzer und Harze. Er fand, daß die Einwirkung dieser Körper auf die Bromsilbergelatine durch vorherige Bestrahlung im Sonnenlicht bedeutend erhöht werden konnte, und daß es speziell kurzwellige Strahlen sind, die die stärkere Wirkung hervorrufen. Zugleich bewies er aber auch die vergrößerte Wasserstoffsuperoxyd. Bildung an der Oberfläche der untersuchten und bestrahlten Körper. Glas und Glimmer fand Russell als vollständig undurchlässig für diese Wirkung auf die photographische Schicht. Er schließt seine Untersuchungen mit der Erklärung: „From the foregoing experiments it is then concludet that hydrogen peroxide is the agent, which directly or indirectly causes the changes in the photographic plate".

E. Forestier (Photocommuniques) stellt fest, daß speziell zellulosehaltige Körper eine wesentliche Steigerung ihrer Einwirkung durch Bestrahlung im Sonnenlicht erfahren.

Bogojawlensky fand, daß die Kratzer seines Aluminiumkassettenschiebers sich auf der Platte abbildeten und daß auch andere Metallplatten auf 1 bis 2 mm Abstand von der Platte Verschleierung verursachten. Diese Einwirkung drang auch durch Papierschichten und Glas (? Verf.). Schriftzüge auf dem

Digitized by Google

Papier hielten die Wirkung zurück. Wirksam fand er in absteigender Stärke Magnesium, Aluminium, Zinn und Zink, ohne Einwirkung Eisen, Tellur, Kobalt, Nickel, Kadmium, Silber und Platin.

E. Graetz greift in den Annalen der Physik 1902 die von W. J. Russell ausgesprochene Theorie der Fortpflanzung der Wasserstoffsuperoxydbildung an und gibt als Gegenbeweis die Tatsache (? Verf.) an, daß die Wirkung auch durch dünne Metallschichten wie Aluminiumfolie und unechtes Blattgold hindurchgeht. Um zu zeigen, daß nicht Wasserstoffsuperoxyddämpfe die Wirkung hervorbringen, ließ Graetz zwischen Wasserstoffsuperoxyd und Platte einen kräftigen Luftstrom durchsaugen und erhielt doch Einwirkung. Er führt die Reaktion auf eine direkte Ätherstrahlung oder auf Emanation irgendwelcher Teilchen unbekannter Beschaffenheit zurück, und nimmt an, daß die Wasserstoffsuperoxydstrahlen mit Becquerelstrahlen mindestens nahe verwandt sind.

Octave Donny Hénault veröffentlicht (Travaux de l'institut Solvay 1903) eine Arbeit: „Sur la radioactivité du peroxyde d'hydrogène". Verfasser bestätigt Russells Ansicht, daß Wasserstoffsuperoxyd die Ursache der Einwirkungen auf die photographische Platte sei, und weist nach, daß indifferente Körper durch Bestrahlung mit Wasserstoffsuperoxyd aktiviert werden können. Zum Schluß wiederlegt Donny Hénault die Ansicht von Russell, daß Wasserstoffsuperoxyd die Eigenschaft hätte, auf Kosten der Bestandteile der Atmosphäre Wasserstoffsuperoxyd zu bilden und die Graetzsche Behauptung der Zusammengehörigkeit von Wasserstoffsuperoxyd und Becquerelstrahlen zur selben Familie.

Edmond van Aubel[1]) stellt fest, daß Harze, Kollophonium, Abietinsäure, Kopalharz, Mastix und alkoholische Phenollösung photographisch auf die Platte reagieren.

A. Reiss[2]) fand, daß Schwefelwasserstoff, Chlor, Eisessig, Kohlensäure, Chloroform, Terpentinöl, Benzoylchlorid im Abstande von 4,5 cm schleiernd auf Bromsilbergelatine einwirken.

---

1) Edmond van Aubel, Compt. rend. 1904.
2) A. Reiss, Revue Suisse de Photographie 15. p. 6.

Digitized by Google

W. Merckens und A. Kufferath[1]) bewiesen, daß die Einwirkung der van Aubelschen Substanzen chemischer Natur ist, und stellen fest, daß die Einwirkung auch nicht durch dünnstes Glas hindurchgeht. Von Kupferstreifen konnten mit Harzen nur sehr verschwommene Abbildungen erhalten werden, während z. B. Leuchtfarbe klare und scharfe Bilder lieferte.

Blass und Czermak[2]) veröffentlichen eine große Reihe von Versuchen, die zum großen Teil aber schon von Russell, Bogojawlensky etc. veröffentlicht waren. Verfasser führen einen neuen Ausdruck für diese auf die Bromsilbergelatine einwirkenden Körper ein, den der „Photechie" (lichtzurückhaltende Körper). Interessant an der Arbeit ist die Übereinstimmung mit der Russellschen insofern, als Blass und Czermak auch finden, daß kurzwellige Lichtstrahlen die Wirkung ihrer organischen Körper verstärken (Zink hat spontan die Eigenschaft der Photechie), und daß Wärme die Wirkung vernichtet. Verfasser finden ferner die auffallende Tatsache, daß die Einwirkung bei Films und von Platten abgelöster Emulsionsschicht nicht eintritt. Von Metallen fanden sie nur Zink wirksam. Metallplättchen, auch sehr dünne, wie Glas, Quarz, Glimmer ließen die Wirkung nicht durch. Verfasser beweisen schließlich noch die Reflexion der Wirkung von einer blanken Glaslinse, und durch Jodkalistärkepapier die Anwesenheit von Ozon, geben aber zu, daß bei Anwesenheit von Feuchtigkeit auch Wasserstoffsuperoxyd vorhanden sein kann. Zum Schluß ziehen Blass und Czermak, das Resultat, daß die Eigenschaft der Einwirkung auf Bromsilbergelatine an Ozonokklusion gebunden ist und daß die photechischen Körper eine diffuse Strahlung aussenden, die dem Gebiete des blauen Endes des Spektrums angehört und an spiegelnden Flächen reflektiert wird.

Stöckert bestätigt[3]) die Arbeiten von Graetz und beweist, daß, wenn die chemische Reaktion auf Wasserstoffsuperoxyd versagt, auch keine Einwirkung mehr auf Bromsilbergelatine eintritt. Verfasser beweist ferner, daß Ozon ähnliche

1) W. Merckens u. A. Kufferath, Zeitschr. für angew. Chemie. **31.** 1904.

2) E. Blass u. P. Czermak, Physik. Zeitschr. 1904. p. 13; „Die Woche", Nr. 44. 1904.

3) G. W. Stöckert, Naturw. Rundschau **19.** 1904.

Digitized by Google

Erscheinungen auf der Platte hervorbringt wie Wasserstoffsuperoxyd. In Heft 44 der Zeitschrift für angew. Chemie versucht Dr. Stöckert die in Nr. 31 von Merckens und Kufferath bewiesene chemische Einwirkung zu widerlegen und führt als hauptsächliches Argument den Graetzschen Versuch mit der Aluminiumfolie und unechtem Blattgold an.

Dieser Beweis ist aber durch die Untersuchungen von Russell, Bogojawlensky, sowie meine neueren Arbeiten hinfällig, da nachgewiesen ist, daß Aluminiumfolie und unechtes Blattgold schon selbst eine Einwirkung auf Bromsilbergelatine ausüben. Wiederholt man den Graetzschen Versuch und nimmt statt Aluminiumfolie, die, wie auch bereits von H. Krone nachgewiesene, unwirksame Zinnfolie — Krone fand, daß Platten, die 12 Jahre lang in Stanniol eingewickelt waren, keinen Schleier hatten —, so ist nicht eine Spur von Einwirkung auf die Platte zu konstatieren. Beachtet man ferner den fundamentallen Unterschied in den Abbildungen von Gegenständen, hervorgerufen durch Wasserstoffsuperoxydwirkung und durch Leuchtfarbe oder Röntgenstrahlen so muß man unbedingt auch den zweiten Einwand Stöckerts, daß die von mir und Kufferath erhaltenen Kupferstreifenbilder deshalb verschwommene Umrisse zeigen, weil das Harz im Pulverzustande rauhe Oberfläche besaß zurückweisen (Figg. 1 u. 2). Die von uns benutzte Leuchtfarbe hat doch eben solche rauhe Oberfläche. An und für sich hat übrigens der Gedanke, daß es Strahlen geben soll, die wohl durch Metallschichten, nicht aber durch dünnste Glas- und Glimmerschichten gehen, sehr wenig Bestechendes an sich. Es sollen ja zwar die Blonlotschen *n*-Strahlen von Glas absorbiert werden, aber durch Metalle hindurchgehen, jedoch ist der tatsächliche Beweis der Existenz der *n*-Strahlen noch von keinem deutschen Forscher erbracht worden und weist O. Sommer[1]) mit Recht auf die Möglichkeit der subjektiven Täuschung hin. — Immerhin wäre ja aber bei der Wasserstoffsuperoxydeinwirkung die Möglichkeit vorhanden, daß Glas, Glimmer etc. diese von Graetz und Stöckert behaupteten Strahlen absorbieren würden; dies ist aber ausgeschlossen, da wie weiter unten bewiesen eine che-

1) O. Sommer, Phys. Zeitschr. 1904.

Digitized by Google

mische Einwirkung vorliegt und von Strahlen keine Rede sein kann.

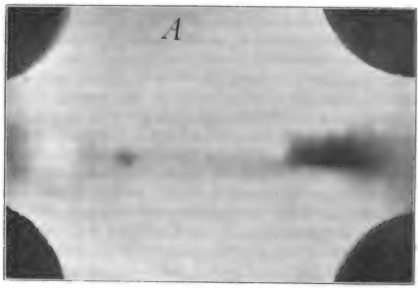


Fig. 1. Leuchtfarbenbild. Exposition von *A* und *B* gleich lang.

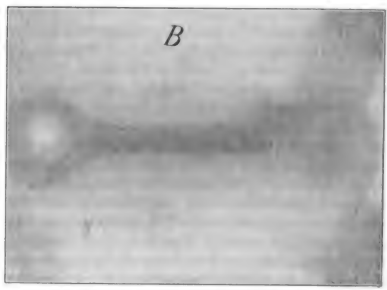


Fig. 2. Wasserstoffsuperoxydbild.

Das von Bogojawlensky behauptete Durchdringungsvermögen der Einwirkung seiner Metalle durch Glas hindurch widerspricht direkt dem von Russell, Blass und Czermak

und mir gefundenen Verhalten. Durch Glas, selbst durch das allerdünnste, geht auch nicht eine Spur von Wirkung. Dagegen geht, wie auch eben genannte Forscher bewiesen haben, die Reaktion durch Gelatine, Zelluloid, tierische Membran, Kollodium etc. glatt durch. Russell schreibt diese Fähigkeit ebenfalls der lokalen Bildung von Wasserstoffsuperoxyd zu, doch fehlen hierfür die erforderlichen Beweise. Wenn man jedoch bedenkt wie minimale Mengen Wasserstoffsuperoxyd genügen, um eine Einwirkung auf Bromsilbergelatine zu bewirken, so ist es immerhin begreiflich, daß infolge der Porosität der Körper Spuren von Wasserstoffsuperoxyd durchdringen und nicht erst in den Schichten gebildet zu werden brauchen. Zudem ist von Donny Hénault die Aktivierung organischer Substanzen durch Bestrahlung mit Wasserstoffsuperoxyd nachgewiesen; in welcher Weise dieselbe erfolgt, ist allerdings noch nicht bewiesen, jedoch wahrscheinlich durch Aufnahme von Wasserstoffsuperoxyddämpfen in den betreffenden obersten Schichtteilen.

Die absolute Undurchlässigkeit durch Glas sowie durch dünnste, an sich unwirksame Metallfolie, sowie die Tatsache des Ausbleibens jeder Einwirkung bei vorherigem Erhitzen des betreffenden Körpers bestärkte die Annahme, daß die Einwirkung auf Bromsilbergelatine auf der Gegenwart von Materie, also einer chemischen Reaktion beruhe, und dürfte diese Annahme durch nachstehende Untersuchungen bewiesen sein.

Eine leere Plattenschachtel wurde vollständig mit hochglänzender chemisch reiner Zinnfolie ausgekleidet, und auf der Mitte des Bodens ein mit derselben Zinnfolie umwickeltes Uhrglas mit Wasserstoffsuperoxyd aufgestellt. Auf vier gleich große, ebenfalls durch Zinnfolie verdeckte Korke wurde die photographische Platte, die auf der Rückseite und den Rändern ebenfalls mit Zinnfolie bekleidet war, mit der Schicht nach oben gelegt. Zu gleicher Zeit wurde genau in derselben Versuchsanordnung de Haënsche Leuchtfarbe ausgesetzt, die Schachteln lichtdicht verschlossen und nach vier Stunden entwickelt. Während die Leuchtfarbe deutliche Rückstrahlung von den blanken Stanniolwänden, d. h. vollständige Einwirkung über die ganze Schicht und Abbildung eines aufgelegten Schlüssels zeigte (Fig. 3), erschien das Wasserstoffsuperoxyd-

Digitized by Google

bild als eine Schwärzung an den dem am Boden befindlichen Wasserstoffsuperoxyd nächstgelegenen Plattenteilen (Fig. 4).

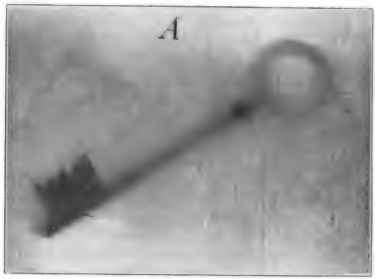


Fig. 3. *A* und *B* gleich lange exponiert.

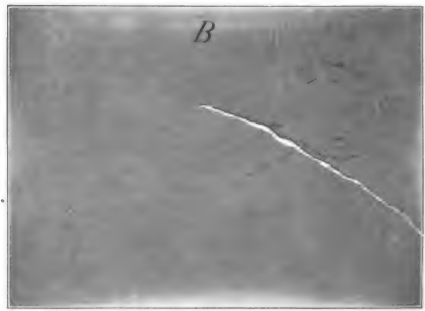


Fig. 4. Die punktierte Linie zeigt an, wo der Schlüssel lag.

Strahlung oder Reflexe waren nicht nachzuweisen; von dem aufgelegten Schlüssel war auch nicht eine Spur zu sehen;

Digitized by Google

die mittleren Teile der Schicht blieben glasklar. Die Einwirkung machte genau den Eindruck, als ob Wasserstoffsuperoxyddämpfe an den dem flüssigen Wasserstoffsuperoxyd nächst befindlichen Stellen in die Schicht einsinken würden. Die Reaktion ist beinahe ausschließlich an die Plattenränder gebunden, und geht auch bei bedeutend längerer Einwirkung nicht über die ganze Platte, sondern wirkt auf die näheren Stellen desto stärker ein. Sonderbar ist dabei die auch von Blass und Czermak erwiesene Tatsache, daß die Einwirkung auffallend rasch durch die ganze Schicht geht. Benützt man zum Hervorrufen des latenten Bildes einen Rapidentwickler, so ist momentan das Bild auch auf der Rückseite der Platte zu sehen. Ich habe meine Versuche mit einem langsam und klar arbeitenden Entwickelungspräparat ausgeführt und ich fand, daß bei nicht zu langer Wasserstoffsuperoxydeinwirkung das Bild zuerst auf der Glasseite erschien, genau so, wie wenn man in der Kamera eine Platte durch das Glas belichtet. Besonders gut kann man das Erscheinen auf der Rückseite der Platte beobachten, wenn man vorher überschüssiges Wasserstoffsuperoxyd mit verdünnter Salzsäure so gut wie möglich auswäscht.

Es liegt also hier ein wesentlicher Unterschied zwischen Lichtwirkung und Wasserstoffsuperoxydwirkung vor. Während bei Lichtbildern die Entwickelung normal von dem oberen Teile der Schicht nach der Tiefe derselben erfolgt, zeigt die Wasserstoffsuperoxydplatte direkt entgegengesetztes Verhalten. Dieser Umstand deutet aber darauf hin, daß die die Einwirkung hervorrufende Substanz an der Glasseite zurückgehalten wird und findet seine Erklärung in dem bereits von Blass und Czermak bewiesenen Umstande, daß bei abgelöster Schicht eine Einwirkung überhaupt nicht stattfindet. Die unbelichtete Emulsionsschicht spielt demnach dieselbe Rolle wie ein Gelatineplättchen oder eine Zelluloidfolie. Nach den Versuchen Donny Hénaults ist natürlich auch die Eigenschaft der Durchlässigkeit der frischen Emulsionsschicht an die Dauer der Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd geknüpft, denn sobald die Gelatineschicht „aktiviert“ ist, d. h. wenn die Gelatine mit Wasserstoffsuperoxyd gesättigt ist, wird natürlich in der Schicht auch eine Veränderung der Bromsilbergelatine stattfinden. —

Digitized by Google

Ein auf Glas oder Zinnfolie aufgeklebter Film reagiert wie die Platte. Entfernt man aber die undurchlässige Schicht auf der Rückseite, so gehen leichte Einwirkungen, die bei der Hinterkleidung deutlich und klar erscheinen, verloren. [Nach Blass und Czermak soll für die Wirkung auch das reduzierte Silber durchlässig sein. Dies ist aber nicht der Fall. Stellt man sich eine absolut schwarze Fläche auf einer Emulsionsschicht her (am besten mit Diapositivplatte und physikalischer Entwickelung), so ist, falls die Schicht auch unter dem Mikroskop völlig lichtundurchlässig, wobei gewissermaßen eine dünne Silberfolie vorhanden ist, auch keine Durchdringung der Wasserstoffsuperoxydwirkung mehr zu konstatieren.] Diese Versuche, sowie die Tatsache des Ausbleibens jeder Einwirkung bei vollkommen wasserfreier Emulsionsschicht, hergestellt durch Trocknen bei 120—125°, stellen doch unzweifelhaft fest, daß die Einwirkung an Materie, also an das Vorhandensein von Wasserstoffsuperoxyddämpfen gebunden ist. Ätherschwingungen, falls dieselben auch nicht durch Glas durchgehen würden, müßten doch wieder glatt durch die für sie durchlässige Schicht reflektiert werden. Daß eine Absorption im Glase nicht stattfindet, ist durch den Versuch von Blass und Czermak und in derselben Weise durch „Rückstrahlung" von einer blanken Glaslinse auch von mir nachgewiesen worden. [Wasserstoffsuperoxyddämpfe scheinen allerdings ziemlich energisch an Glas, Glimmer, Zinnfolie und anderen Körpern zu haften und erst nach der Sättigung der Flächen wieder reflektiert zu werden.] Als Erklärung der Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf die Bromsilbergelatine nimmt Lüppo-Cramer an, daß Wasserstoffsuperoxyd die wahrscheinlich bestehende Verbindung von Gelatine mit Bromsilber löst und das Bromsilber in eine leichter reduzierbare Form überführt, wie sie dasselbe im ausgefällten Zustande besitzt. Dem steht jedoch der Umstand gegenüber, daß die Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf die Bromsilbergelatine durch Baden der Platte in Wasserstoffsuperoxyd wieder aufgehoben werden kann (Fig. 5). Die Eigenschaft des Wasserstoffsuperoxyds, oxydierend und reduzierend wirken zu können, kann ja einigermaßen den Verlauf dieser Reaktionen erklären. Es müßte demnach Wasserstoffsuperoxyd die gelöste Verbindung von Bromsilber mit Gelatine auch

Digitized by Google

wiederherstellen. Ob aber bei der einfachen Trennung und Wiedervereinigung von Molekülanlagerungen von Oxydation und Reduktion gesprochen werden kann, ist mindestens sehr fraglich. Immerhin ist die Tatsache bemerkenswert, daß die Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd durch Baden der Platte in Wasserstoffsuperoxyd wieder aufgehoben werden kann. Die einfachste Erklärung für die Reaktion von Wasserstoffsuperoxyd auf Bromsilbergelatine ist die, daß durch naszierenden Sauerstoff eine Oxydation des Bromsilbers zu einem leichter reduzierbaren Silbersalz entsteht, und daß beim Baden mit Wasserstoffsuperoxyd wieder eine Reduktion zum ursprünglichen Brom-

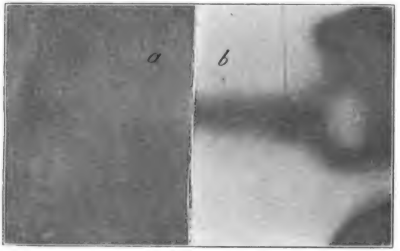


Fig. 5. Die über H_2O_2 exponierte Platte ist auseinander geschnitten und *a* in 10 proz. Wasserstoffsuperoxydlösung gebadet.

silber eintritt. Daß tatsächlich dem naszierenden Sauerstoff die Reaktion auf Bromsilbergelatine zuzuschreiben ist, dürften die Versuche bestätigen, die mit verschiedenartigen Emulsionen angestellt wurden. Mit gewöhnlicher Bromsilbergelatine wurde durchweg eine Einwirkung erzielt, wenn die Emulsion auch nur sehr schwach alkalisch war. Bei saurer Gelatine–Bromsilber- und bei saurer Kollodium–Bromsilberemulsion (sowie beim nassen Kollodiumverfahren) wurden in keinem Falle durch Wasserstoffsuperoxyd Einwirkungen erhalten; sämtliche Platten entwickelten sich glasklar ohne die geringste Spur von Schleier. Die Wasserstoffsuperoxyddämpfe müssen dem-

nach in der Bromsilbergelatineschicht selbst zerlegt werden, und zwar durch das in den betreffenden Schichten vorhandene Alkali. — [Die Annahme der Zersetzung durch die alkalischen Entwickler wird widerlegt durch die Tatsache, daß die Wasserstoffsuperoxydreaktion sich auch in alkalifreien Entwickelungssubstanzen hervorrufen läßt.] Wie bereits oben erwähnt, spielt bei der Wasserstoffsuperoxydreaktion der Wassergehalt der Schicht eine wesentliche Rolle. Die bis zur Gewichtskonstanz getrockneten Platten sind gegen Wasserstoffsuperoxyd unempfindlich; dagegen werden Lichteinwirkungen noch hervorgerufen, allerdings unter leichter Verschleierung der Platten. —

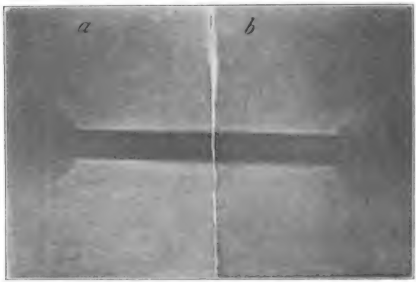


Fig. 6. *a* ist während 3 Stunden mit Abschwächer behandelt.

Wesentlich anderes Verhalten als das latente Lichtbild gegen chemische Agentien zeigt das latente Wasserstoffsuperoxydbild. Beim Behandeln mit schwacher alkoholischer Salzsäure wurde ein latentes Lichtbild nur leicht angegriffen, während das Wasserstoffsuperoxydbild stark zurückging. Umgekehrt verhielten sich die fixierten Negative. Mit einem energischen Abschwächer behandelt konnte das Lichtbild beinahe vollständig zerstört werden, während in derselben Zeit das Wasserstoffsuperoxydbild kaum angegriffen wurde (Fig. 6). Dies mag aber wohl zusammenhängen mit dem Um-

Digitized by Google

stande, daß infolge des sauren Charakters des Abschwächers die Poren der Gelatine geschlossen wurden und die Flüssigkeit nicht an das in der Tiefe der Schicht liegende Bild dringen ließen. — Behandelt man die eine Hälfte eines latenten Wasserstoffsuperoxydbildes mit Kalilauge, die andere mit Schwefelsäure und wäscht gründlich aus, so zeigt sich, daß durch Kalilauge — durch verstärktes Auftreten von naszierendem Sauerstoff — eine ganz bedeutend kräftigere Wirkung zu erzielen ist (Fig. 7). Diese Reaktion von Kalilauge auf das in der Schicht befindliche Wasserstoffsuperoxyd ist jedoch nicht zu verwechseln mit der Reaktion von alkalischem Wasserstoff-

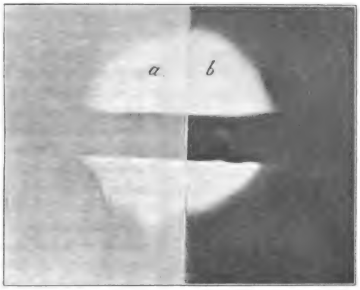


Fig. 7. *a* ist mit Schwefelsäure, *b* mit Kalilauge behandelt.

superoxyd. Während letzteres, wie bereits von Lüppo-Cramer nachgewiesen, die Eigenschaft hat, ein latentes Bild hervorzurufen, ist beim Behandeln des latenten Wasserstoffsuperoxydbildes mit Kalilauge keine Spur einer Bildwirkung zu sehen, erst beim nachherigen Entwickeln tritt das Bild sichtbar hervor.

Auch diese Reaktion erhärtet die bereits oben ausgesprochene Wahrscheinlichkeit der Entstehung des latenten Wasserstoffsuperoxydbildes durch naszierenden Sauerstoff.

Diese Versuche sind alle direkt mit Wasserstoffsuperoxyd

Digitized by Google

ausgeführt, um eine kräftigere Wirkung zu erzielen als die „photechischen" Körper selbst geben. Daß die Einwirkung tatsächlich bei diesen Körpern durch Wasserstoffsuperoxyd entsteht, dürfte nach den Arbeiten von Russell, Graetz, Donny Hénault bewiesen sein, und erübrigt es noch den Beweis zu erbringen, daß bei Abwesenheit von Wasserstoffsuperoxyd bei den „photechischen" Körpern eine Reaktion nicht eintritt. Eine Magnesiumplatte mit rauher Oberfläche gibt ein intensives Abbild auf die Platte. Wäscht man die Magnesiumplatte jedoch vorher mit starker Kalilauge, danach mit destilliertem Wasser und trocknet im Vakuum, so gibt die Platte, wenn sie im Vakuum auch in Kontakt gebracht wird, keine Einwirkung mehr. Ebenso tritt die Einwirkung nicht auf, wenn die Magnesiumplatte vor dem Auflegen auf die Schicht stark erhitzt wurde.

Eine Einwirkung durch Ätherschwingungen ist nach allem oben angeführten also ausgeschlossen, es müßte sonst das Bild in seinem Maximum in der Oberfläche der Schicht liegen und bei Einwirkung in mit hochglänzender Zinnfolie ausgekleideten Schachteln müßte eine Reflexerscheinung, zum mindesten aber eine leichte Schwärzung der ganzen Platte entstehen. Es müßten sich ferner scharfe Abbilder metallischer — an sich unwirksamer — Körper bilden lassen, was aber in keinem Falle gelungen ist. Die erhaltenen Bilder zeigen, wenn die Gegenstände nicht direkt scharf auf der Platte aufliegen, keine Spur von Unterstrahlung, sondern direkt entgegengesetzte Reaktion, gewissermaßen seitliche Abstoßung der von unten aufsteigenden Wasserstoffsuperoxyddämpfe. Die Reaktion auf die photographische Schicht ist also zweifellos von Materie hervorgerufen und demnach chemischer Natur.

Was nun die Reaktion der eingangs erwähnten von Blass und Czermak photechisch genannten Körper auf die photographische Platte anbelangt, so ist besonders interessant die Herstellung eines Duplikatnegatives mit Hilfe eines dunklen Papieres durch Bestrahlung desselben durch ein Negativ hindurch und Kontaktwirkung des bestrahlten Papieres auf eine unbelichtete Platte. Als ganz besonders fähig zur Herstellung solcher Duplikatnegative erwies sich frisches Zelloidinpapier. Das Negativ wurde auf 120° erwärmt (nicht erforderlich, wenn es längere

Digitized by Google

Zeit im Dunkeln aufbewahrt wird), abgekühlt und hierauf bei Bogenlicht kopiert, und zwar ebenso stark als wie zum Tonen. Hierauf wurde das Papier Schicht an Schicht mit einer unbelichteten Platte in der Dunkelkammer in Kontakt gebracht und nach 24 Stunden entwickelt. Es ergab sich ein kopierfähiges Negativ (Fig. 8), auf dem sich aber, wie vorauszusehen war, das Papierkorn mit abgebildet hatte. Voraussichtlich läßt sich auf diese Art eine bequeme Methode zur Vervielfältigung von Negativen erzielen und behalte ich mir die Arbeiten hierüber vor.

Fig. 8.

Die weitere Untersuchung der auf die photographische Platte einwirkenden organischen Körper hat ergeben, daß die Russellschen Resultate durchweg als richtig bestätigt wurden. Die besten Resultate wurden mit Eichenholz erhalten. Bei Zwischenschaltung von Metallplättchen zwischen Holz und Platte ergab sich, daß Zink stärker wirkte als Blei und dieses stärker wirkte wie Messing. Bei Versuchen mit Kork war nur sehr schwache Einwirkung desselben, dagegen starke Wirkung des zwischengelegten Zinks zu konstatieren. Bei der darauf folgenden genauen Untersuchung der Metalle, sämtlich in größtmöglicher Reinheit und mit blankpolierter Oberfläche, in ihrer Einwirkung auf die Bromsilbergelatine ergab sich, daß die Stärke der Einwirkung abhängig ist von dem elektropositiven Verhalten der Metalle: Je elektropositiver das Metall, desto stärker die Einwirkung. Die Reihenfolge in absteigender Stärke ist Magnesium, Aluminium, Zink, Kadmium, Nickel, Kobalt und Blei. [Das darauf folgende Zinn ist schon so

schwach in seiner Wirkung, daß es nach achttägiger Einwirkung nur auf der unfixierten Platte ganz minimal schwach zu sehen war, und auch eine längere Einwirkung kein Verstärken der Wirkung mehr hervorrief. Man kann demnach, wie auch oben erwähnt, von Krone in der Praxis bewiesen, Platten in chemisch reine Zinnfolie einlegen, ohne Verschleierung befürchten zu müssen.] Aus dieser experimentell erhaltenen Reihenfolge der untersuchten Metalle, die mit der Voltaschen Spannungsreihe übereinstimmt, geht demnach hervor, daß die Fähigkeit, Wasserstoffsuperoxyd an der Luft zu bilden, mit der Stellung des betreffenden Elementes in der Spannungsreihe zusammenfällt. Rauhe Oberfläche und feuchte Luft bewirken natürlich stärkere Einwirkung als polierte Oberfläche und trockene Luft. [Interessant bei den Versuchen mit polierten Metallflächen ist die Möglichkeit der Herstellung guter Abbildung von Teilen der menschlischen Haut. Wäscht man eine Metallfläche, am besten Magnesium, mit Alkohol und Äther, drückt die blanke Fläche z. B. auf einen Finger, läßt eine kurze Zeit in Kontakt und legt die Metallplatte auf die Schicht einer lichtempfindlichen Platte, so erhält man schon nach zweistündiger Einwirkung ein scharfes Abbild des betreffenden Hautteiles.] Die Versuche über Durchdringung durch farbige Gelatinefolien, es wurden die Gelatinefolien und Lichtfilter der Vereinigten Fabriken in Hanau verwandt, sowie der Nachweis der Verstärkung der Wirkung organischer Substanzen durch kurzwellige Strahlen führten zu keinem genauen Resultat, jedoch sollen die Versuche im Laufe des Sommers bei günstigem Sonnenlicht wiederholt werden. Es konnte nur festgestellt werden, daß für gewöhnliche Trockenplatten beim Bestrahlen, z. B. von Strohpapier, durch die Folien und nachheriger Einwirkung des Papieres auf die Platte durch die blaue und gelbe Folie die größte Erhöhung der Einwirkung erfolgt war, die jedoch selbstverständlich hinter den unbedeckten Teilen des Papieres zurückblieb. Immerhin ist durch obiges Resultat nicht bewiesen, daß die Ansicht von Russell und Blass und Czermak betreffs Hervorrufung der Verstärkung durch kurzwellige Strahlen irrtümlich sei; die Gelbfolie erwies sich im Spektralapparat als nur äußerst schwach auf den blauen Teil des Spektrums einwirkend. Was die von Blass und Czermak ausgesprochene

Digitized by Google

Annahme der Ozonokklusion bei ihren photechischen Körpern anbelangt, ist es in den wenigsten Fällen gelungen, Ozon nachzuweisen. Tatsache ist, wie auch bereits v. Stöckert nachgewiesen, daß Ozon ähnlich wie Wasserstoffsuperoxyd wirkt, wahrscheinlich durch naszierenden Sauerstoff aus zerfallendem Ozon. Auch geben Blass und Czermak die Möglichkeit der Anwesenheit von Wasserstoffsuperoxyd selbst zu.

Weitere Versuche, die angestellt wurden um festzustellen, ob der elektrische Strom auf Bromsilbergelatine einwirkt, ergaben ebenfalls kein zuverlässiges Resultat; dasselbe war meistens von der Gegenwart von Wasserstoffsuperoxyddämpfen abhängig. Immerhin konnte festgestellt werden, daß, wenn zwei gleiche elektropositive Metallplatten als Pole des Stromes auf die Bromsilbergelatine gelegt wurden, der positive Pol stärkere Einwirkung zeigte als der negative. Auch diese Versuche werden fortgesetzt.

Magnetische Einwirkungen verliefen vollständig resultatlos.

Beuel a. Rhein, den 2. Februar 1905.

(Eingegangen 4. Februar 1905.)

Digitized by Google

5. *Messung der Wellenlängen roter Linien in einigen Bogenspektren;* von *Heinrich Hermann.*

(Auszug aus der Tübinger Inaugural-Dissertation von 1904.)

Die Aufgabe der Wellenlängenmessung im Rot steht aus technischen Gründen immer noch hinter der Messung im übrigen Spektrum zurück. In größerem Umfange wurde sie in letzter Zeit von Hrn. H. Lehmann aufgenommen.[1]) In seinen Arbeiten findet sich auch die vorhergehende Literatur. Ein besonderes Interesse hat die Bestimmung roter *Serien*linien: früher paßten hier die Serienformeln nicht, und gerade an ihnen hat sich der Vorzug der neuen Ritzschen Formeln gezeigt.[2])

Die vorliegende Arbeit macht den Versuch, die photographische Wellenlängenbestimmung im Rot und Ultrarot mit einem *Konkavgitter* vorzunehmen, um den Methoden und der Genauigkeit der Wellenlängenmessungen im übrigen Spektrum einen Schritt näher zu kommen. Untersucht wurden zum Einarbeiten K und Ba; als eigentliche Aufgabe Zn, Cd, Hg und Mg.

Spektralapparat.

Ich arbeitete mit einem Rowlandschen Konkavgitter mittlerer Größe: Krümmungsradius 3 m, gefurchte Fläche ($4 \times 8\,^1/_2$) qcm, Furchenzahl 15000 auf 1 inch $= 590\,^1/_2$ auf 1 mm, in Runge-Paschenscher Aufstellung[3]), d. h. mit parallel einfallendem Licht, wodurch an Raum gespart und an Helligkeit gewonnen wird; auch manche Fehlerquellen fallen durch den stigmatischen Charakter der Abbildung weg. Als Kolli-

1) H. Lehmann, Archiv wiss. Phot. 2. p. 216. 1900, vorläufige Mittheilung; Ann. d. Phys. 5. p. 633. 1901, Alkalien; Ann. d. Phys. 8. p. 643. 1902, Erdalkalien; Ann. d. Phys. 9. p. 1330. 1902, Eisen.

2) W. Ritz, Ann. d. Phys. 12. p. 264—310. 1903.

3) C. Runge u. F. Paschen, Wied. Ann. 61. p. 644. 1897; auch H. Kayser, Handbuch der Spektroskopie 1. p. 482. Leipzig 1900.

Digitized by Google

mator diente keine Linse, sondern ein Brashearscher Konkavspiegel von $6\,^1/_2$ m Radius. Lichtquelle und Gitter standen in zwei getrennten, benachbarten Zimmern. Durch die Zwischenwand war ein kleiner Tunnel gebrochen und mit einem Brett verschlossen, welches den Spalt trug; gegenüber stand im Abstand seiner Brennweite auf einem Steinpfeiler der Konkavspiegel, welcher das Licht als Parallelbündel in den Tunnel zurückwarf; das Gitter stand dicht neben dem Spalt im Tunnel und erzeugte inmitten des verdunkelten Zimmers das gekrümmte objektive Spektrum. Das Gitter wurde so gedreht, daß ungefähr die Wellenlänge 8000 Å.-E. erster Ordnung und 4000 zweiter Ordnung in Richtung der Normale ausfiel. (Der Winkel zwischen Normale und einfallendem Licht war etwa $26\,^1/_2{}^0$.)

Der Ort des objektiven Spektrums wurde ermittelt, danach eine hölzerne Kamera gebaut und auf einem sehr schweren Gaussstativ aufgestellt. Sie war 34 cm lang und reichte von 5790 bis ca. 9400 erster Ordnung. Die letzte Justierung geschah photographisch. In der Kamera wurden vier Platten im Format 4×9 cm, später acht Platten $4 \times 4\,^1/_2$ cm durch ein Gummiband festgehalten.

Diese, von Hrn. Prof. Paschen angeordnete Aufstellung bewährte sich bei mehrstündigen Expositionen.

Die Theorie der Aufstellung mit einfallenden Parallelstrahlen findet sich bei Baily[1]), der sie aus seiner allgemeinen Formel (für beliebige Lage der Lichtquelle) ableitet, übrigens noch vom Zylindergitter ausgeht, und bei Färber[2]), der auch den Astigmatismus nach Runge berechnet, welcher in der Normale $= 0$ ist. Der in Betracht kommende Teil der Kurve ist eine ovale Schleife (Zeichnung bei Baily). Der längste Ovaldurchmesser liegt in der Gitternormale; er hat die Länge $\varrho/1 + \cos\varphi$, wo ϱ den Krümmungsradius des Gitters bedeutet. In meinem Fall war er $\varrho/1{,}896$ und die Helligkeit (ohne Spiegelabsorption) 3,6 mal so groß als bei Rowlandscher Aufstellung; durch den Spiegel gehen im Rot etwa 30 Proz. verloren[3]), es bleibt also $2\,^1/_2$ fache Helligkeit. (Vorausgesetzt, daß bei

1) W. Baily, Phil. Mag. (5) **22.** p. 47—49. 1886; in der Abh. ist auf eine frühere dess. Verf. (5) **15.** p. 183—187. 1883 Bezug genommen.

2) A. Färber, Ann. d. Phys. **9.** p. 888. 1902.

3) E. Hagen u. H. Rubens, Ann. d. Phys. **8.** p. 17. 1902.

Rowlandscher Aufstellung der Spalt die notwendige Länge hat[1]), und daß sich die gebeugte Lichtmenge bei der geänderten Konvergenz der Strahlen nicht ändert.)

Der Nachteil der Aufstellung ist die schnelle Verschlechterung der Abbildung mit zunehmender seitlicher Entfernung von der Gitternormale. Mathematisch zeigt sich dies darin, daß die Glieder, welche die Aberration darstellen, nicht von so hoher Ordnung sind wie bei der Rowlandschen Aufstellung.[2])

Man findet in erster Ordnung für die zulässige Gitterbreite:

1°	seitlich	von	der	Normale	9,2 cm
2°	„	„	„	„	4,6 „
6°	„	„	„	„	1,6 „

Die Kamera umfaßte nach beiden Seiten ungefähr 6°; für die Linien an den Enden hätte also nach obigem ein beträchtlicher Teil des Gitters abgeblendet werden sollen. Nach Versuchen mit Blenden schien es aber besser, die seitliche Unschärfe bei voller Öffnung in den Kauf zu nehmen.

Die Spaltweite wurde in weiten Grenzen variiert, weil die längsten Wellen nur bei weitem Spalt mit nicht zu langer Expositionszeit zu erhalten waren. Der engste Spalt war 0,04 mm, der weiteste 0,5 mm breit. Eine weitere Verdoppelung gab keinen Vorteil mehr. (Die Spektrallinien sind bei meinem Apparat *verkleinerte* Spaltbilder; es ist, wenn R der Spiegelradius,

$$\frac{\text{Linienbreite}}{\text{Spaltbreite}} = \left| \frac{r'\,d\varphi'}{R\,d\varphi} \right| = \frac{r'\cos\varphi}{R\cos\varphi'} = 0{,}44$$

in der Normalen ($\varphi' = 0$).

Das Auflösungsvermögen des beschriebenen Apparates kann man aus der Tabelle von Wadsworth[3]) entnehmen. (Auflösungsvermögen = Verhältnis der Wellenlänge zum daselbst auflösbaren Linienabstand.) Das „theoretische Auflösungs-

1) H. Kayser, Spektroskopie **1.** p. 464. (Autor C. Runge.)

2) Hierüber vgl. Diss. p. 5—7.

3) F. L. O. Wadsworth, Astrophys. Journ. **6.** p. 27—36. 1896; Phil. Mag. (5) **43.** p. 342. 1897. Zitiert nach H. Kayser, Spektroskopie **1.** p. 560.

Digitized by Google

vermögen" r ist in der ersten Ordnung gleich der Furchenzahl, bei mir 45000 oder rund 50000; die Winkelbreite ψ des Kollimators vom Spalt aus war 0,02. Hieraus findet man in der Tabelle zu drei Spaltweiten und drei Spektrallinienbreiten für das praktische Auflösungsvermögen die Zahlen:

					Spaltweite:	0,05	0,1	0,5 mm
$\lambda/\Delta\lambda$	für feine	Linien	bis	0,1 A.	Breite	24400	13400	2800
„	„	breitere	„	„ 0,5 A.	„	16600	11400	2700
„	„	breite	„	„ 1 A.	„	10100	8500	2600

Also mußten in der Gegend 8000 A. zwei Linien, um getrennt zu werden, im günstigsten Fall 0,4 A., im ungünstigsten 3 A. Abstand haben. Da der mittlere Fehler der Wellenlängenmessungen mindestens zehnmal kleiner zu sein pflegt als der auflösbare Abstand[1]), kann man hier erwarten, in günstigen Fällen einige Hundertstel A.-, in ungünstigen Fällen einige Zehntel A.-Fehler zu haben (wobei die Unschärfe seitlich von der Gitternormale nicht in Betracht gezogen ist).

Es fragt sich noch, ob die photographische Platte dieses Auflösungsvermögen ganz wiederzugeben vermochte. Nach der ebenfalls von Wadsworth gegebenen Formel[2]) findet man, daß die Platte je nach der Korndicke bei 8000 A. das Auflösungsvermögen 7100 bis 35500 wiedergeben konnte. Bei grobkörnigen Momentplatten wurden also die feineren Spalte möglicherweise nicht ganz ausgenutzt.

Lichtquelle.

Ich gebrauchte wie Snow[3]) und Lehmann[4]) einen (öfter kommutierten) Gleichstrombogen zwischen Kohlen mit einem Docht aus der zu untersuchenden Substanz. Ich fand den horizontalen Bogen (Lehmann, nach Lockyer) besser als den vertikalen (Snow), weil man dabei den Bogen kürzer machen kann. Die Lampe war aus Laboratoriumsgeräten ge-

1) H. Kayser gibt für die größten Gitter den aufgelösten Abstand zu 0,04 A. (Spektroskopie **1.** p. 424), den mittleren Fehler zu einigen Tausendstel A. (l. c. p. 725) an.

2) F. L. O. Wadsworth, Astrophys. Journ. **3.** p. 321—347. 1896; H. Kayser, Spektroskopie **1.** p. 577.

3) B. W. Snow, Wied. Ann. **47.** p. 231. 1892.

4) H. Lehmann, Ann. d. Phys. **5.** p. 637. 1901.

baut; sie stand auf einem Gaussstativ. Die Dämpfe wurden in einen Abzug geleitet. Eine Quarzlinse auf besonderem Ständer entwarf ein Bild des Bogens auf dem Spalt. Wenn der Bogen stark rotierte[1]), wurde durch Heben und Senken der Gaussstativplatte das Bogenbild auf der richtigen Spaltstelle festgehalten. — An Stelle des Salzdochtes wurde bei Zn, Cd häufig, bei Mg immer das Metall selbst eingeführt, am bequemsten, indem die Kohle ganz durchbohrt und durch die Röhre Metalldraht von außen nach innen geschoben wurde. Der Strom kam aus einer Akkumulatorenbatterie von 60 Volt und hatte 20—25 Amp.

Für Hg diente eine von Hrn. Prof. Paschen verfertigte Aronslampe nach Pérot und Fabry mit ringförmigem Bogen[2]), welche mit kurzen Pausen bis zu 8 Stunden lang gebrannt wurde. Sie gab die größte Intensität in etwa 30° Neigung gegen die Vertikale; diese Strahlen wurden durch einen Spiegel horizontal gemacht und auf die Quarzlinse geworfen.

Die Öffnung und Stellung der Quarzlinse war so bemessen, daß von jedem einzelnen benutzten Spaltpunkt ein das ganze Gitter erfüllender Lichtkegel ausging; dies wurde häufig nachgeprüft.

Strahlenfilter. Normalen zweiter Ordnung.

Die kurzen Wellen zweiter Ordnung, welche mit den gewünschten erster Ordnung koinzidierten, wurden durch Absorptionsmittel beseitigt. Abney[3]) teilt mit, daß die Expositionszeiten für die erste Ordnung durch Filter aus zwei roten Gläsern und $K_2Cr_2O_7$-Lösung bezüglich sich verhielten wie 4 : 2 : 1; andere sprechen sich weniger bestimmt aus.[4]) Ich versuchte rotes Glas und $K_2Cr_2O_7$-Lösung mit Schwefelsäure angesäuert, und fand letztere besser, bei den längsten Wellen

1) Vgl. B. W. Snow, l. c.

2) F. Paschen, Ann. d. Phys. 5. p. 725. 1901. Das benutzte Exemplar war einfacher, ohne Niveaurohr und Fenster.

3) W. de W. Abney, Phil. Trans. 171. II. p. 653. 1880.

4) H. Kayser, Spektroskopie 1. p. 636; H. Lehmann, Arch. wiss. Phot. 2. p. 218. 1900; Ann. d. Phys. 5. p. 639. 1901.

Digitized by Google

ausschließlich brauchbar.[1]) Die Schicht war 4 mm dick; sie stand direkt vor dem Spalt. Sie absorbierte die zweite Ordnung vollständig; wenn, wie es geschah, Linien zweiter Ordnung als Normalen verwendet werden sollten, mußte sie also zeitweilig entfernt werden. Dies geschah (außer bei den ersten Aufnahmen) bei halbstündigen Aufnahmen zweimal, bei längeren noch öfter in etwa halbstündigen Intervallen. Die Normalen mußten so alle etwaigen nicht gar zu diskontinuierlichen Verschiebungen der Kamera mitmachen.

Die Länge der Linien wurde durch Blenden auf dem Spalt begrenzt; auch an den Enden der Kamera war die Abbildung stigmatisch genug für diesen Zweck; das Bedienen einer Blende in der Kamera selbst verbot sich der möglichen Erschütterung der freistehenden Kamera wegen. Die Linien zweiter Ordnung wurden kürzer gemacht als die erster und mit einem Teil ihrer Länge in diese hinein photographiert.[2])

Die photographischen Platten.

Ich arbeitete zuerst mit Schleussnerschen rotempfindlichen Platten, denselben, mit welchen Hr. Prof. Runge das rote Argonspektrum photographiert hat.[3]) Durch gleichmäßige Schicht und monatelange Haltbarkeit waren sie selbstpräparierten Platten weit überlegen. Aber ich kam mit ihnen nicht weit über die Wellenlänge 8000 hinaus. Ich griff daher doch zur Selbstpräparation, nach dem Burbankschen Verfahren.[4]) Einen anfänglichen Erfolg konnte ich längere Zeit nicht wieder erhalten. Im Verlauf des Experimentierens gelangte ich zu einer Abänderung, die noch etwas vorteilhafter schien. Das Wesentliche daran war die Verwendung einer Lauge von be-

1) *Ebonit* fand ich nicht brauchbar.

2) Ich versuchte auch durch Prismen mit vertikaler oder horizontaler Kante die Ordnungen zu trennen; aber ich fand wie Lehmann (Ann. d. Phys. **5**. p. 639. 1901), daß *ein* Prisma nicht genügt; mit zweien aber glaubte ich zuviel Licht zu verlieren.

3) C. Runge, Astrophys. Journ. **9**. p. 281.

4) J. B. C. Burbank, Phil. Mag. (5) **26**. p. 391—303 1888; abgedruckt in H. Kayser, Spektroskopie **1**. p. 612; in Metermaß übertragen bei H. Lehmann, Ann. d. Phys. **5**. p. 635. 1901.

stimmt ausprobierter Konzentration und eine starke Verlängerung ihrer Einwirkung. Das Rezept lautet:

Eine undurchsichtige (mit Tuch umwickelte) Glasflasche von etwa 300 ccm Inhalt wurde beschickt mit

Chloralhydrat	15 g
Cyanin (puriss. gross. crist. Merck)	0,5 g
Destilliertem Wasser	70 ccm

und in einem Wassermantel ($^1/_2$ Liter kaltes Wasser) mit kleiner Bunsenflamme im dunklen Zimmer 30 – 40 Minuten erhitzt; dann in vollständiger Dunkelheit mit dem Finger[1]) verschlossen, stark geschüttelt und wieder in das (nicht mehr geheizte) Wasserbad gesetzt. Nach einigen Minuten wurde

Kalilauge, 24 proz.	ca. 200 ccm

hineingegossen. Es begann ein leises Sieden, welches stundenlang andauerte. Nach etwa 3 Stunden wurde die Flasche sehr langsam umgekippt. Das Übergegossene wurde öfters einen Augenblick mit der roten Lampe beleuchtet, und mit Umkippen aufgehört, sobald die ersten Spuren des abgeschiedenen Farbstoffes mitgeschwemmt waren. Jetzt wurden bei schwachem Licht

Chininsulfat	4 g
mit Methylalkohol	ca. 100 ccm

im Wasserbad zum Kochen erhitzt, und sobald die fortwährend geschwenkte Lösung klar erschien, unter Lichtabschluß in die Cyaninflasche gegossen.

Die Vorschrift ist nicht vollkommen, namentlich läßt die Haltbarkeit dieser „Vorratslösung" sehr zu wünschen übrig; aber für weitergehende photochemische Studien war meine Anordnung nicht geeignet.

Die Badelösung wurde nach Lehmann[2]) bereitet: Für eine Aufnahme

Destilliertes Wasser . .	200 ccm	
Vorratslösung	1—2 „	
NH_3 (ca. 0,94)	2 „	
$AgNO_3$ 40 proz. . .	ca. 0,1 „	(mittels Glasröhrchens).

1) Eine *verkorkte* (schwachwandige) Flasche zerplatzte beim Schütteln.
2) H. Lehmann, Ann. d. Phys. 5. p. 636. 1901.

Digitized by Google

Die Mischung wurde heftig geschüttelt und sogleich über die Platten (Schleussnermoment) gegossen. Die Platten wurden etwa 5 Minuten in der Lösung geschaukelt, dann auf der Glasseite trocken gerieben und über Schwefelsäure in 2—4 Stunden getrocknet, dann sofort exponiert.

Es scheint, daß bei dem bezeichneten Prozeß ein anderer Körper entsteht als die von Hrn. Meyer[1]) beschriebene blaue Cyaninbasis. Eine Probe der Vorratslösung war graublau, aber in Wasser gegossen gab sie eine grüne Lösung, und auch die gebrauchte Badelösung war gelbgrün, während sie bei früheren Versuchen immer blau gewesen war.

Die Platten wurden anfangs mit Metol, später mit Glycin ziemlich langsam hervorgerufen.

Meßmethode.

Ich gebrauchte als Normalen die kurzen Wellen zweiter Ordnung des untersuchten Elementes, bez. der Kohle und ihrer Verunreinigungen: Fe, Ca, Al u. a.; bei den ersten Aufnahmen und bei Hg einen besonderen Eisenbogen. — Ich habe mein Gitter nicht auf Koinzidenzfehler untersucht. Nach dem, was man bis jetzt von solchen weiß[2]), scheinen sie neben meinen sonstigen Fehlern nicht in Betracht zu kommen; aber von vornherein sicher ist das freilich keineswegs.

Ferner können systematische kleine Fehler an den Enden der Kamera durch die Gitteraberration verursacht sein. Die Gitteraberration gab den Linien eine einseitige lichtschwächere Verbreiterung nach dem Kameraende zu, die nichts schaden würde, wenn sie bei allen Linien gleich wäre. Aber das ist nicht der Fall; nach p. 7 (Diss.) ist sie von der Ordnung abhängig; ferner ist sie bald wegen knapper Exposition gar nicht zu sehen, bald so kräftig, daß man nicht sicher sagen kann, wo sie beginnt; und es ist also wohl denkbar, daß, im Durchschnitt genommen, bei den roten Linien eine andere Stelle als Maximum betrachtet wurde, als bei den zugehörigen Normalen.

Der Einfluß der genannten Fehlerquellen läßt sich durch

1) G. Meyer, Physik. Zeitschr. 2. p. 6. 1900.
2) H. Kayser, Zeitschr. f. wissensch. Phot. 2. p. 55. 1904.

Digitized by Google

Messung schon genauer bekannter Linien schätzen. Einige solche folgen unten.

Die Wellenlängen der Normalen wurden entnommen aus der Kayserschen Eisentabelle[1]), der Rowlandschen Normalentabelle[2]), seltener aus der vollständigen Eisentabelle von Kayser und Runge[3]), die dann von Bells *D*-Linienwert auf den Rowlandschen umgerechnet wurde; statt dessen nahm ich später, wenn die eigentlichen Normalen nicht reichten, Rowlandsche Sonnenlinienwerte[4]); einigemal auch sonstige Linien aus den Spektren der Elemente von Kayser und Runge.[5]) Die Differenzen zwischen diesen Normalensystemen kommen für meine Messungen nicht in Betracht.

Zum Messen gebrauchte ich einen Abbeschen Komparator von Zeiss, welcher Tausendstel Millimeter ablesen läßt.[6]) Die Platten wurden mit 15facher Vergrößerung betrachtet. Ihr Maßstab war in erster Ordnung $10^1/_2$ Å.-E. auf 1 mm. Die Berechnung geschah durch graphische Korrektion einer linearen Näherungsformel. Die Fehlergrenze war gewöhnlich bei den Normalen 6—10 Hundertstel Å.-E., bei einigen Platten auch weniger.

Resultate.

1. Die Lymanschen Geister.

Das benutzte Konkavgitter ist von den gewöhnlichen „Geistern" fast frei. Dagegen zeigt es, wie Hr. Paschen fand, die Art von falschen Linien, welche Lyman beschrieben hat.[7]) Grüne, gelbe und rote Linien lagen an Stellen, auf

1) H. Kayser, Ann. d. Phys. **3.** p. 195. 1900; auch Spektroskopie **1.** p. 726.

2) H. A. Rowland, Phil. Mag. (5) **36.** p. 49—75; auch Astron. and Astroph. **12.** 1893; ferner in Kaysers Spektroskopie **1.** p. 720 und Watts, Index of Spectra (Manchester, Heywood) Appendix G.

3) H. Kayser u. C. Runge, Abh. der k. Akad. d. Wissensch. zu Berlin 1888. Watts App. C—F.

4) H. A. Rowland, Astrophys. Journ. **1—5.**

5) H. Kayser u. C. Runge, Abh. der k. Akad. d. Wissensch. zu Berlin 1889 ff. Watts App. C—F.

6) Bei ganz wenigen schwierig zu sehenden Linien auch Maßstab und Lupe.

7) Th. Lyman, Proc. Amer. Acad. **36.** p. 241. 1901; Phys. Rev. **12.** p. 1. 1901; **16.** p. 257—266. 1903 (Erklärung); Physik. Zeitschr. **2.** p. 511. 1901; Beibl. **27.** p. 1087. 1903.

Digitized by Google

welche nach der gewöhnlichen Theorie kein Licht dieser Farbe fallen konnte. (Kürzere als grüne Wellen gingen nicht durch das Filter.) Brachte man das Auge an die Stelle einer solchen Linie, so sah man nur einzelne unregelmäßig verteilte Furchengruppen im Gitter erleuchtet. Diese Erscheinung ermöglichte es, die falschen Linien zu erkennen, soweit sie nicht zu dicht neben reellen lagen. Sie war leichter wahrzunehmen als die Linien selbst, so daß auch nicht direkt sichtbare Linien so aufgefunden und teilweise auf den Photographien wiedergefunden wurden. Zu jeder starken reellen Linie gehörte eine ganz Reihe falscher. Am vollständigsten ist die Reihe bei Zn beobachtet. Hier gehörten zu der sehr starken Linie 6362,59 folgende „Geister“:

Scheinbare Wellenlänge	Verhältnis der scheinbaren Wellenlänge zur wirklichen (6362)	Intensität (10 Max.) und Charakter
7667,28	1,20506	2 unscharf
7693,99	1,20925	3
7696,24	1,20961	2
8811,8	1,38494	4 unscharf
8971,1	1,40998	1
9339,0	1,46780	1 unscharf

Reihen falscher Linien, welche dieselben Quotienten ergeben, sind beobachtet bei Cd 6438 (fünf Linien); Hg 5769 und 5790 (die drei ersten Linien, teilweise zusammenfallend); Mg 5528 (die vier ersten und die 6. Linie); Ba 5853 und 5971 (die 4. Linie); Ba 5777 (die 1. Linie). Die Quotienten differieren von den bei Zn gegebenen Zahlen nicht mehr als um 0,0001.

2. Kohle.

Exposition: $2^1/_2$ Stunden bei 0,2 mm Spalt.

Die Kohlen allein ergaben vom Anfang der Kamera (5800) bis über 8000 eine große Zahl von Linien schwacher bis mittlerer Intensität, die offenbar einem Bandenspektrum angehören; indes fand ich keine Kante. Verschiedene Verunreinigungen waren auch in erster Ordnung vorhanden, am stärksten die K_α-Linien, ferner Li (6708), Ca (die Linien bei 6000, auch die stärkste ultrarote 8542), Ba (z. B. 6494). Die

Lymanschen Geister der kürzeren Wellenlängen flossen zu einem kontinuierlichen gelblichen Band zusammen, in welchem auch photographisch von ungefähr 8200 an fast keine einzelnen Linien mehr zu sehen waren. Im Zn- und Cd-Spektrum ließen sich die Kohlelinien scheinbar weiter verfolgen, in letzterem bis ans Ende der Kamera, 9400; aber ich vermute, daß dies lauter Geister waren. Die Strecke 7700 bis 8200 habe ich aus unten ersichtlichem Grunde rasch durchgemessen; der Geister wegen hat jedoch die Messung keinen allgemeinen Wert.

3. Einige schon von Kayser und Runge gemessene Linien.

Im Zn-Spektrum: 2 Stunden Exposition bei 0,2 mm Spalt. Normalen nur 1 mal aufgebracht.

Wellenlänge	Int. (10 Max.)	Kayser u. Runge	Differenz K. u. R.-Hermann
6439,32	4	6439,36 Ca	+0,04
6462,66	4	6462,75 Ca	+0,09
6471,62	2	6471,85 Ca	+0,23
6493,98	5	6493,97 Ca	−0,01
6496,97	7	6497,07 Ba Rowland (arc standard)	+0,10
6708,01	4	6708,070 Li	+0,06

Im Hg-Spektrum: $1^1/_2$ Stunde Exposition bei 0,05 mm Spalt. Die Normalen sind 3 mal aufgebracht, 1 mal kommutiert.

5790,41 extrapoliert	8	5790,49	+0,08
5804,18	1	5804,28 unscharf nach Rot	+0,10

Im Ba-Spektrum: 20 Min. Exposition bei 0,04 mm Spalt. Ein Stück des Spaltes blieb ganz frei, so daß die Koinzidenz auch zeitlich vollkommen war; dies Stück wurde in der Photographie gemessen.

Wellenlänge	Int. (10 Max.)	Kayser u. Runge		Differenz
5890,28	5	5890,19	*D*-Linien	−0,09
5896,27	6	5896,16		−0,11
5908,03	7	5907,88		−0,15
5971,96	9	5971,94		−0,02
5997,36	8	5997,31		−0,05
6019,74	7	6019,69		−0,05
6063,55	9	6063,33		−0,22

Digitized by Google

Die Differenzen machen einen systematischen Eindruck, aber sie sind, wie ersichtlich, nicht vom Gitter, sondern von der einzelnen Aufnahme abhängig.

4. Einige zufällig als Verunreinigungen erhaltene ultrarote Linien.

Na (erschien bei zwei Zn-Aufnahmen mit).

Wellenlänge	Intensität (10 Max.)	Größte Abweichung der Einzelmessung vom Mittel	Frühere Messungen	
			Lewis [1])	Lehmann [3]) (von Bells auf Rowlands *D* red.)
8183,74	2	0,12	8183,73	8184,44
8188,17	0	0,16	— [2])	nicht gesehen
8195,33	3	0,07	8194,24	8194,87

Die Schwingungsdifferenz der äußeren Linien ergibt sich gleich 17,3 Einh. der fünften Stelle. Die der *D*-Linien, welcher sie gleich sein soll [4]), ist gleich 17,2. Die schwächere mittlere Linie, von welcher auch Lewis spricht, ist wohl eine weitere Verunreinigung.

Ca (erschien bei Zn- und Cd-Aufnahmen mit).

Zahl der gemessenen Aufnahmen	Wellenlänge	Intensität	Größte Abw. d. Einzelmess. vom Mittel	Lewis	Frühere Messungen	
					Lehmann [5]) umgerechnet	Abney ⊙ [6]) umgerechnet
2	8498,32	00	0,20	—	8499,28	8498,2 (X_1)
3	8542,48	1	0,21	8541,9	8543,17	8543,0 (X_2)
3	8662,42	0	0,25	8662,0	8662,19	8662,6 (X_3)

1) E. P. Lewis, Astrophys. Journ. **2.** p. 20. 1895.

2) l. c. p. 19: „In three ... curves there are indications of a faible line between the pair due to some impurity".

3) H. Lehmann, Ann. d. Phys. **5.** p. 649. 1901. Durch Normalenvergleichung würde die Korrektion etwas kleiner.

4) H. Kayser, Spektroskopie **2.** p. 523. Leipzig 1902.

5) H. Lehmann, Ann. d. Phys. **8.** p. 644. 1902.

6) W. de W. Abney, Phil. Trans. **177.** II. p. 457. 1886.

Digitized by Google

Abney hat ebenfalls meist durch Koinzidenz mit höheren Ordnungen gemessen. Daher ist die Umrechnung so ausgeführt, daß die für halbe Wellenlänge von Watts[1]) gegebene Korrektion Rowland-Ångström verdoppelt wurde. Da Abney die Ångströmwerte ausgeglichen hat, ist die Umrechnung unsicher.

5. Die untersuchten Spektra.

Kalium, α-Linien.

Ich habe K_α nochmals untersucht, weil hier Hr. Lehmann auffallend stark von früheren Messungen abweicht. Ich habe sowohl die breit umgekehrten Linien gemessen, die bei großer Dampfdichte erhalten werden, als die schmalen, die als Verunreinigungen auf allen Aufnahmen auftraten.

Zahl der gemessenen Aufnahmen	Wellenlänge	Größte Abweichung	Bemerkungen
		(Breit)	
2	7665,19	0,18	Unscharf, 7 A. breit; Umkehrung $^1/_2$ A. breit, auch unscharf.
2	7699,48	0,09	Unscharf, $4^1/_2$ A. breit; Umkehrung $^1/_2$ A. breit, auch unscharf.

Zahl der gemessenen Aufnahmen	Wellenlänge	Intensität (10 Max.)	Größte Abweichung	Mittlerer Fehler des Resultates	Frühere Messungen	
					Kayser u. Runge	Lehmann, umgerechnet
		(Schmal)				
5	7665,29	8	0,15	0,09	7665,6	7668,64
6	7699,32	6	0,22	0,13	7699,3	7702,03

Die Schwingungsdifferenz ergibt sich aus der Messung der schmalen Linien zu 57,7. Sie soll den Schwingungsdifferenzen der Paare der Nebenserien gleich sein. Bei den von Kayser und Runge am genauesten gemessenen Paaren $n = 5 = 5$ beider Serien ist die Differenz bezüglich gleich 57,6 und gleich 58,2.[2])

1) W. M. Watts, Index of Spektra Appendix B, p. 1.
2) H. Kayser, Spektroskopie 2. p. 525.

Digitized by Google

Magnesium.

Magnesium war ich aus Zeitmangel genötigt ziemlich flüchtig zu behandeln; ich habe nur zwei Aufnahmen. Mein Spektrum weicht auffallend von dem vorläufigen Lehmanns[1]) ab; nur die letzten ultraroten Linien stimmen überein. Ich kann auf Grund meines knappen Materiales nicht wagen, schwache von Lehmann nicht geführte Linien dem Mg zuzuschreiben; nur die Abwesenheit einiger Lehmannscher Linien vermag ich auszusagen. — Daß die starke Linie 880 sich im Sonnenspektrum findet, hat schon Hr. Lehmann bemerkt.

Zahl der gemessenen Aufnahmen	Wellenlänge	Intensität (10 Max.)	Größte Abweichung	Lehmann	Abney ⊙ umgerechnet	Intensität etwa
2	8806,96	8	0,04	880	8807,5 (X_4)	(6)
1	8929,35	2	—	892	8928,9	(1)
1	9224,44	00	—	911	9224,9	(1)

Die Linie 880 ist vielleicht Grundlinie der isolierten Mg-Serie nach Rydberg[2]) (extrapolierter Wert 8533).

An Stelle der Lehmannschen Linie 850 (Int. 2, bei mir gleich 9) habe ich eine schwache 8471,13; an derselben Stelle sehe ich aber okular einen Geist. In ihrer Nähe liegt eine ebenso aussehende 8339,24; okular nicht gesehen. Die Lehmannsche Linie 853 (Int. 2, bei mir gleich 9) finde ich nicht. Vielleicht sind 850 und 853 bei Lehmann Ca-Linien. Die Lehmannsche Linie 795 (Int. 1 *v*, bei mir gleich 10, umgekehrt?) ist jedenfalls nicht in dieser Intensität vorhanden. In die Nähe fallen:

7957,29 (1), wohl Kohle 7956,9
7988,39 (1), „ „ 7987,7

Von der Lehmannschen Linie 778, Int. 5, bei mir gleich 5, finde ich nichts.

1) H. Lehmann, Archiv wiss. Phot. **2.** p. 220. 1900.
2) J. R. Rydberg, Wied. Ann. **50.** p. 625. 1893.

Baryum.

Das Ba-Spektrum diente als Lichtquelle für die photochemischen Versuche. Daher habe ich zahlreiche Aufnahmen mit weitem Spalt (0,5 mm) und kurzer Exposition ($^1/_2$ Stunde). Ferner einige längere mit engeren Spalten, auf diesen Aufnahmen sind aber die längsten Wellen nicht erschienen. Die Substanz war immer das Chlorid.

Die Geister waren hier meist schon am Aussehen auf der Platte erkennbar.

Zahl der gemessenen Aufnahmen	Wellenlänge	Int. und Charakter (10 Max.; *u* = unscharf)	Größte Abweichung	Mittlere Fehler	Lehmann,[1]) umgerechnet	*Fallende* Intensität von 1 bis 4
2	6761,90	1	0,05	—	—	—
2	6772,07	4	0,02	—	—	—
3	6865,93	8	0,14	—	6866,73	(2)
3	6868,04	4	0,08	—	—	—
2	6874,35	2	0,05	—	6873,99	(3)
1	6962,77	0 *u*	—	—	6961,72	(3)
2	6987,27	3	0,31	—	6985,06	(3)
1	6989,82	1	—	—	6988,96	(4)
4	7060,26	10 umgekehrt	0,12	0,09	7061,37	(1)
1	7069,64	1	—	—	7068,81	(3)
2	7090,51	9	0,08	—	7088,85	(2)
4	7120,73	8	0,19	0,13	7120,94	(1)
2	7154,91	5	0,26	—	7156,60	(3)
3	7195,71	9	0,15	—	7194,61	(2)
2	7208,50	2	0,10	—	7205,93	(3)
2	7213,83	2	0,01	—	7211,05	(3)
3	7229,40	10	0,15	—	7227,37	(1)
3	7280,58	10	0,07	—	7280,34	(1)
2	7359,67	3	0,06	—	7357,23	(4)
2	7376,10	4	0,03	—	7373,15 7377,23	(3) (3)
3	7392,83	7	0,06	—	7390,71	(1)
2	7417,80	6	0,03	—	7416,61	(2)
1	7460,27	6	—	—	7457,33 7461,86	(2) (3)
2	7488,38	6	0,11	—	7485,41 7490,02	(2) (3)
2	7610,74	2	0,03	—	7611,46	(3)

1) H. Lehmann, Ann. d. Phys. 8. p. 648. (1902).

Digitized by Google

LIBRARY OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA

Zahl der gemessenen Aufnahmen	Wellenlänge	Int. und Charakter (10 Max.; *u* = unscharf)	Größte Abweichung	Mittlere Fehler	Lehmann, umgerechnet	*Fallende* Intensität von 1 bis 4
2	7637,47	1 *u*	0,08	—	7638,25	(2)
2	7643,42	3	0,01	—	7644,67	(1)
4	7672,42	5	0,10	0,06	7672,91	(1)
1	7706,82	0	—	—	7706,69	(3)
1	7709,96	1 *u*	—	—	7710,16	(2)
2	7751,92	2	0,09	—	7754,34	(3)
6	7780,70	5	0,14	0,09	7782,48	(1)
4	7839,57	4	0,18	—	7842,26	(3)
1	7878,13	0	—	—	7878,98	(3)
6	7906,13	7 breit	0,17	0,09	7906,38	(1)
5	7911,53	4	0,26	0,16	7912,74	(3)
2	7939,21	0	0,02	—	7941,34	(3)
1	7961,23	0	—	—	7961,80	(3)
3	8120,84	0	0,33	—	8122,70	(4)
4	8148,32	0	0,42	—	8152,31	(3)
8	8210,73	6	0,24	0,12	8213,09	(1)
3	8560,20	1	0,30	—	8564,03	(1)
3	8654,83	1	0,31	—	8659,49	(4)
1	8799,86	0	—	—	8806,33	(4)
4	8861,40	1	0,23	0,16	8868,61	(4)
4	8915,19	2	0,37	0,19	8921,16	(3)

Lehmann hat ca. 40 Linien mehr als ich, offenbar wegen größerer Lichtstärke.

Zink.

Mit Zn habe ich mich eingehend beschäftigt, weil hier die im Rot vorausgesagten Linien (vgl. unten) am leichtesten zu finden sein mußten. Ich untersuchte zwei Verbindungen und zwei Metallsorten. Aber ich fand außer der roten Linie 6362[1]) (Int. 10) keine reelle Linie, die zu Zn gehörte. Die Kohlelinien wurden bis K_a durch direkten Vergleich zweier zusammengelegter Platten unter dem Mikroskop, von da an

1) A. Pérot u. C. Fabry messen im Vakuumbogen, also nach Violett verschoben, bei 15°: 6362,345 (interferometrisch). Auf das Hartmannsche System (d. h. eine Ausgleichung des Rowlandschen, vgl. J. Hartmann, Zeitschr. wissensch. Phot. 1. p. 234. 1903) bezogen: 6362,561. Erstere Zahl nach H. Kayser, Spektroskopie 1. p. 713 zitiert.

Digitized by Google

mit Hilfe der erwähnten Kohlemessung eliminiert. Ich fand unter den bei Zn gemessenen Linien keine (von den schon aufgezählten Geistern und Verunreinigungen abgesehen), welche in der Kohlemessung sicher gefehlt hätte.

Die Herkunft dreier sehr auffallender Linien, die reell zu sein schienen,

6929,03	Int. 6	Schwingungsdifferenz	21,3
6939,28	„ 4		
6943,86	„ 2	„	9,5

vermochte ich nicht zu ermitteln. Auf einer Aufnahme sind sie nicht zu sehen, also sind sie nicht Zn. Die mittlere ist nicht K 6938, weil die andere Linie des Paares (6911) dann auch in entsprechender Intensität zu erwarten wäre.

Kadmium.

Das Ergebnis war wie bei Zn: außer den roten Linien 6325 (Int. 6) und 6438 (Int. 10)[1]) finde ich in dem untersuchten Gebiet keine sichere Cd-Linie. Über die scheinbaren Kohlelinien bis 9400 (vgl. p. 694) vermag ich nichts Sicheres zu sagen, weil ich Kohle allein nicht so weit photographieren konnte.

Quecksilber, Aronslampe.

Zahl der gemessenen Aufnahmen	Wellenlänge	Int. u. Char. (10 Max.; *u* = unscharf)		Frühere Messungen[2])		
				Arons	Eder und Valenta	Kayser u. Runge
1	5804,18	6	Größte Abw.	5808 (6)	5804,3 (10)	5804,28 *u* Rot (3)
2	5821,83	6	0,02	—	5819,1 (4)	5819,05 *u* (1)
1	5859,59	2 *u*		5858 (2)	5854,5 (1 b)	—
1	5867,50	0		—	5864,4 (2)	—
1	5872,42	1 *u*		—	5872,1 (8)	—
1	5890,05	2 *u*		5889 (2)	5889,1 (8)	—
3	6073,01	10	0,16	6072 (10)	—	—
3	6123,78	10	0,32	6123 (10)	6152,3 (9)	—
3	6234,62	10	0,24	6234 (10)	6363,5 (2)	—
1	6716,84	1		—	—	—
1	6907,93	4		—	—	—
1	7082,72	1		etwa 7110 (Prisma, „schwächere rote Linie“)		

1) Die Vakuumwerte sind 6325,1703 (M. Hamy); 6438,4722 (A. A. Michelson) bei 15°; (H. Kayser, l. c. p. 713, 714). Im Hartmannschen System 6325,3853 und 6438,6911.

2) L. Arons, Wied. Ann. 47. p. 770. 1892; J. M. Eder u. E. Valenta, Wied. Ann. 55. p. 482. 1895; H. Kayser u. C. Runge, Abhandl. d. k. Akad. d. Wissensch. zu Berlin 1890.

Digitized by Google

Diskussion dieser Resultate.

Aus der Gesamtheit der Messungen und Vergleiche glaube ich schließen zu können, daß meine Resultate einen mittleren Fehler von 1—2 Zehntel A. haben (die Einzelmessungen bis zu etwa vier Zehntel), in Übereinstimmung mit der oben gegegebenen Beurteilung des Apparates nach Wadsworths Theorie. Aber die Abweichung zwischen Hrn. Lehmanns Resultaten und den meinigen ist öfters größer, als sich nach seinen und den obigen Genauigkeitsangaben erwarten läßt. Er gibt seinen mittleren Fehler zu 3—5, auch 6 Zehntel Å.-E. an. Da sein Gitter 4 cm breit ist[1]), würde dies zu seinem Auflösungsvermögen im richtigen Verhältnis stehen. Der nächstliegende Grund für größere Abweichungen findet sich in den von Hrn. Lehmann selbst erwähnten chromatischen Eigenschaften seines Objektivs[2]), der Fokusdifferenz und der Vergrößerungsdifferenz, welch letztere bei einem System von endlicher Dicke auch bei konstantem Fokus vorhanden sein kann[3]); gerade auf die konstante Vergrößerung aber kommt es bei der Koinzidenzmethode an. Hr. Lehmann hat beim Ausmessen bekannter Spektren keine Verschiebung der Ordnungen gefunden; entweder gilt dies also fürs Ultrarot nicht mehr, oder haben die Abweichungen andere Gründe. Im ersteren Fall ließe sich z. B. das Anwachsen der Differenz im Ba-Spektrum von 8000 an durch eine Vergrößerungsdifferenz von 0,1 mm für die schiefsten benutzten Strahlen erklären, wobei aber chromatische Überkorrektion der Vergrößerung angenommen werden müßte (Hrn. Lehmanns Zahlen sind größer als die meinigen).

Das Fehlen der vorausgesagten Serienlinien.

Nach den Formeln von Kayser und Runge lagen in dem untersuchten Gebiet bei Zn, Cd und Hg je die Linien Nummer 3 der ersten Nebenserie, nämlich:

Zn	7335,	7438,	7658,
Cd	8168,	8547,	9487,
Hg	5903,	6595,	9497,

1) Nach freundlicher brieflicher Mitteilung des Hrn. Lehmann.

2) H. Lehmann, Ann. d. Phys. **9**. p. 247. 1902.

3) Vgl. z. B. Müller-Pouillet, Lehrb. d. Phys. 2 Abt. 1 (Autor O. Lummer) p. 456. Braunschweig 1897.

wobei die wirklichen Wellenlängen größer zu erwarten waren.[1]) Genauere Werte kann man jetzt mit den Ritzschen Formeln finden.[2]) Sie sind für die obigen Serien noch nicht aufgestellt. Ich wähle die zweite Formel[3]), weil sie bei den zweiten Nebenserien derselben Elemente besser paßt als die erste Formel.

Es bedeutet im folgenden wie bei Ritz:

ν die Wellenzahl oder Schwingungszahl auf 1 cm Lichtweg gleich dem fünfstellig geschriebenen Reziproken der Wellenlänge im Vakuum[4]),
m die Ordnungsziffer, Nummer der Serienlinie,
N die universelle Serienkonstante, im Rowlandschen System gleich 109675,0,
A die Grenze der Serie, die Wellenzahl der Linie von unendlich hoher Nummer,
α und β Konstanten der Serie.

Dann lautet die zweite Ritzsche Formel:

$$\nu = A - \frac{N}{\left[m + \alpha + \frac{\beta}{100000}(A - \nu)\right]^2}.$$

Die Berechnung der ersten Nebenserien wird sehr einfach, wenn man nach der Hypothese von Rydberg[5]) und dem Vorgang von Ritz die Grenzen A aus den von Ritz schon bearbeiteten zweiten Nebenserien übernimmt. Es ist dann bequem, für die Größe $A - \nu$ in einer bestimmten Serie eine Abkürzung einzuführen:

$$A - \nu = y.$$

Dann erhält man für die Konstanten α und β aus irgend zwei zur Serie gehörigen Linien mit m_1 und m_2, y_1 und y_2 etc. die Gleichungen:

1) Vgl. H. Kayser, Spektroskopie **2.** p. 515, sowie die Originalarbeit Abhandl. d. k. Akad. d. Wissensch. zu Berlin 1891 oder Wied. Ann. **43.** p. 389ff. 1891.

2) W. Ritz, Ann. d. Phys. **12.** p. 264—310. 1903.

3) l. c. p. 294 Zeile (A) und p. 300.

4) Bequeme Tabellen zur Reduktion aufs Vakuum: H. Kayser, Spektroskopie **2.** p. 514; W. M. Watts, Index of Spectra Appendix E, p. 52.

5) J. R. Rydberg, Rapports prés. au Congrès intern. de Phys. **2.** p. 209. Paris 1900; W. Ritz, l. c. p. 270, 291, 296.

Digitized by Google

$$\alpha = - \frac{y_1 (m_2 - \sqrt{N/y_2}) - y_2 (m_1 - \sqrt{N/y_1})}{\nu_2 - \nu_1},$$

$$\beta = - 10^5 . \left(\frac{\sqrt{N/y_2} - \sqrt{N/y_1} - (m_2 - m_1)}{\nu_2 - \nu_1} \right).$$

Zuerst noch zwei Bemerkungen zu dieser Serienformel..

1. Die Formel gibt keinerlei Anhaltspunkt für die Wahl der Numerierung m. Jede Änderung der Numerierung hat bloß die entgegengesetzte Änderung von α zur Folge. Man ist daher auf Analogien angewiesen, um die Numerierung festzulegen; z. B., daß bei anderen Serienformeln $|\alpha| < \frac{1}{2}$ ist.[1])

2. Für Parallelserien, Serien aus mehrfachen Linien mit konstanten Schwingungsdifferenzen hat die Konstante α nicht denselben Wert. Die Gleichung einer Serie, welche der obigen (p. 702) im Abstand Δ parallel läuft, lautet:

$$\nu = A + \Delta - \frac{N}{\left[m - \left(\alpha + \frac{\beta \Delta}{100000} \right) + \frac{\beta}{100000} (A + \Delta - \nu) \right]^2}.$$

Unten ist je nur eine Formel aufgestellt, die Linien der Parallelserien sind einzeln mit Hilfe der Schwingungsdifferenzen berechnet.

Zink erste Nebenserie, kleinste Wellen.[2])

Man findet für die Konstante α aus den Linien Nr. 4 und 5 bei Kayser und Runge (Wellenlängen 3282 und 2756) den Wert $-1{,}09025$. Also wird man nach Bemerkung 1 (oben) alle Nummern um eine Einheit vermindern. Dann lautet die Seriengleichung:

$$\nu = 43450{,}2 - \frac{109675{,}0}{\left[m - 0{,}0902 - \frac{0{,}03485}{100000} (43450{,}2 - \nu) \right]^2}.$$

Man erhält gegen die beobachteten Linien 4 bis 7 bei K. u. R. (also $m = 3$ bis 6) die Fehler (beob.—ber.)

0,00 0,00 −0,05 −0,3 (unscharf);

K. u. R. erhalten gegen ihre Formel

0,00 +0,04 +0,03 −0,3.

1) W. Ritz, l. c. p. 307, 308.

2) Also im Rydbergschen Tripletschema das Glied in der Ecke rechts oben; Wied. Ann. 50. p. 630ff. 1893; H. Kayser, Spektroskopie 2. p. 537.

Digitized by Google

Die extrapolierte Linie wird in Luft

9912

und die beiden anderen

6793,6
6064,5.

Von diesen sämtlichen Linien habe ich experimentell keine gefunden. Bei Zn fehlen sie am sichersten; bei Cd ist die Entscheidung nicht möglich, weil ich Kohle nicht bis in die betreffende Gegend vergleichen kann; bei Hg ist die Extrapolation unsicherer, aber die Schwingungsdifferenzen der beobachteten Linien passen nicht, und dem Aussehen nach möchte ich eher

6073,01		
	Schwingungsdifferenz	136
6123,78		
	„	290
6234,62		

für ein engeres Triplet halten, wie sie bei den Erdalkalien vorkommen.

Dies Ergebnis steht in Übereinstimmung mit dem Ergebnis von Lewis[1]), welcher in den Spektren von Mg, Ca, Sr, Hg ebenfalls sämtliche Glieder Nr. 3 der ersten Nebenserien nach Kayser und Runge vermißt. Allerdings fand er auch die Mg-Linie 880 und die von Coblentz und Geer[2]) bemerkte Hg-Linie 970 nicht.

Bei den Alkalien sind einige der Glieder Nr. 3 der ersten Nebenserien gefunden. Aber hier ist, wie die Rechnung von Ritz für Kalium zeigt, die Ritzsche Numerierung dieselbe wie die von Kayser und Runge; die Glieder $m = 2$ sind also hier noch gar nicht berechnet und gesucht.

Bei der Balmerschen Formel für H, dem Prototyp der ersten Nebenserien, gehört zur Nr. 2 die Schwingungszahl Null.

Bezüglich der Serien ist also das Resultat: Die Linien $m = 2$ in der Ritzschen Formel für die ersten Nebenserien sind noch nirgends sicher nachgewiesen. In den Bogenspektren der zweiten Mendelejeffschen Kolonne werden sie,

1) E. P. Lewis, Astrophys. Journ. **2.** p. 108. 1895; zu vergleichen mit der betreff. Abhandlung von H. Kayser u. C. Runge (Abhandl. d. k. Akad. d. Wissensch. zu Berlin 1891; Wied. Ann. **43.** p. 385—409. 1891.

2) W. W. Coblentz u. W. C. Geer, Physik. Zeitschr. **4.** p. 257. 1903. Diese Linie mahnt natürlich sehr zur Vorsicht.

Digitized by Google

wie von Lewis für Mg, Ca, Sr, Hg, so von mir für Zn ausdrücklich vermißt.

Anhangsweise sei noch folgendes zugesetzt. Um die erste Linie einer etwaigen, zur ersten Nebenserie gehörigen Hauptserie zu finden, müßte man auf $m = 1$ extrapolieren. Dies folgt aus einer Vergleichung der Wasserstoffserien. Hr. Ritz extrapoliert zu demselben Zweck bei Tl[1]) nur auf $m = 2$ (die Kayser-Rungeschen Nummern werden auch hier um eine Einheit vermindert); er erhält also nicht eine „Hauptserie", sondern eine dieser benachbarte Serie des Rydbergschen, unendlich viele Serien enthaltenden allgemeinen Serienausdruckes.

Die Arbeit enthält:

eine Diskussion einer Gitteraufstellung nach Runge-Paschen, mit Berechnung der Aberration;

eine modifizierte Burbanksche Vorschrift zur Sensibilisation photographischer Platten für Rot und Ultrarot;

genauere Messungen einer Anzahl meist weniger genau schon bekannter Linien in den Bogenspektren von Na, K, Mg, Ca, Ba, Hg, zwischen den Wellenlängen 6000 und 9200 Å.-E.;

Vergleiche mit Abneys Sonnenspektrum[2]);

Ritzsche Formeln für die ersten Nebenserien von Cd, Zn, Hg, und eine Untersuchung über die Linien $m = 2$ dieser Formeln, sowie die entsprechenden Linien anderer Serienspektra.

Die Arbeit wurde im Physikalischen Institut der Universität Tübingen ausgeführt; dessen Vorstand, Hrn. Prof. Paschen, spricht der Verfasser für die Anregung, Leitung und vielfache Unterstützung seinen wärmsten Dank aus.

Esslingen, den 25. Juli 1904.

1) W. Ritz, l. c. p. 306.

2) Den genaueren Atlas von Higgs (Photographic Atlas of the normal spectrum, 100 maps, from 2990 to 8343, 1893) konnte ich bis zum Abschluß dieser Arbeit nicht bekommen.

(Eingegangen 5. Februar 1905.)

Digitized by Google

6. *Über die Ursache des Voltaeffekts;* *von H. Greinacher.*

(Auszug aus der Berliner Dissertation.)

§ 1. Macht man das Gas zwischen zwei Platten aus verschiedenem Metall elektrisch leitend, so weisen die beiden Metalle wie die Pole eines galvanischen Elementes eine bestimmte Potentialdifferenz auf. Das Gas kann man dabei auf sehr verschiedene Weise leitend machen, so durch ultraviolettes Licht, Flammen und Röntgenstrahlen. Ein besonders bequemes Hilfsmittel liefern aber die radioaktiven Stoffe, von denen bereits Uran[1]), Radium[2]) und in neuester Zeit auch Polonium[3]) verwendet worden sind. Die im folgenden mitgeteilten Versuche sind zum größten Teil mit Radiotellur ausgeführt. Benutzt wurden Präparate auf Wismut, Kupfer und Silber, die mir von Hrn. Prof. Marckwald freundlichst zur Verfügung gestellt worden sind. Das zunächst verwendete Präparat war eine kreisförmige, einseitig mit Radiotellur belegte Wismutplatte von 2,85 cm Durchmesser. Den einen Pol der Gaszelle bildete die Wismutplatte selbst, den anderen eine beliebige ihr gegenübergestellte Metallplatte von denselben Dimensionen. Die eine Platte wurde mit dem einen Quadrantenpaar eines Dolezalekschen Elektrometers verbunden, dessen anderes Quadrantenpaar geerdet war. Waren anfänglich beide Pole geerdet und wurde dann die mit dem Elektrometer verbundene Platte isoliert, so lud sich diese schon nach wenigen Sekunden auf ein konstantes Potential auf. Wurden die Pole kommutiert, so erhielt man das entgegengesetzt gleiche Potential.[4])

1) Lord Kelvin, Phil. Mag. **46.** p. 82. 1898; J. C. Beattie u. de Smolan, ib. **43.** p. 432. 1897; Lord Kelvin, J. C. Beattie u. de Smolan, ib. **45.** p. 277. 1898.

2) J. C. McLennan u. E. F. Burton, Physik. Zeitschr. **4.** p. 553. 1903; Lord Blythswood u. H. S. Allen, Phil. Mag. **6.** p. 701. 1903.

3) Fr. Exner u. R. Hofmann, Boltzmann-Festschrift p. 600. 1904.

4) Nach G. C. Simpson (Physik. Zeitschr. **4.** p. 480. 1903) erhält man schon bei der Gegenüberstellung zweier beliebiger Metalle von genügender Oberfläche infolge des natürlichen Leitvermögens der Luft eine Aufladung, deren Endwert dann allerdings erst nach längerer Zeit erreicht wird.

Digitized by Google

Dieses Potential, welches wegen des hohen inneren Widerstandes der Zelle bei unvollständiger Isolation im allgemeinen kleiner ist als die elektromotorische Kraft der Zelle, werde als Aufladepotential bezeichnet. Die beiden Nullmethoden, welche zur Messung dieses Aufladepotentials verwendet wurden, sind aus Fig. 1 ersichtlich.

Q bedeuten die Quadranten des Elektrometers; $M\,M'$ die Metallplättchen. B ist eine aus zwei Akkumulatoren bestehende Batterie, deren Klemmen mit den Enden eines Rheostaten von

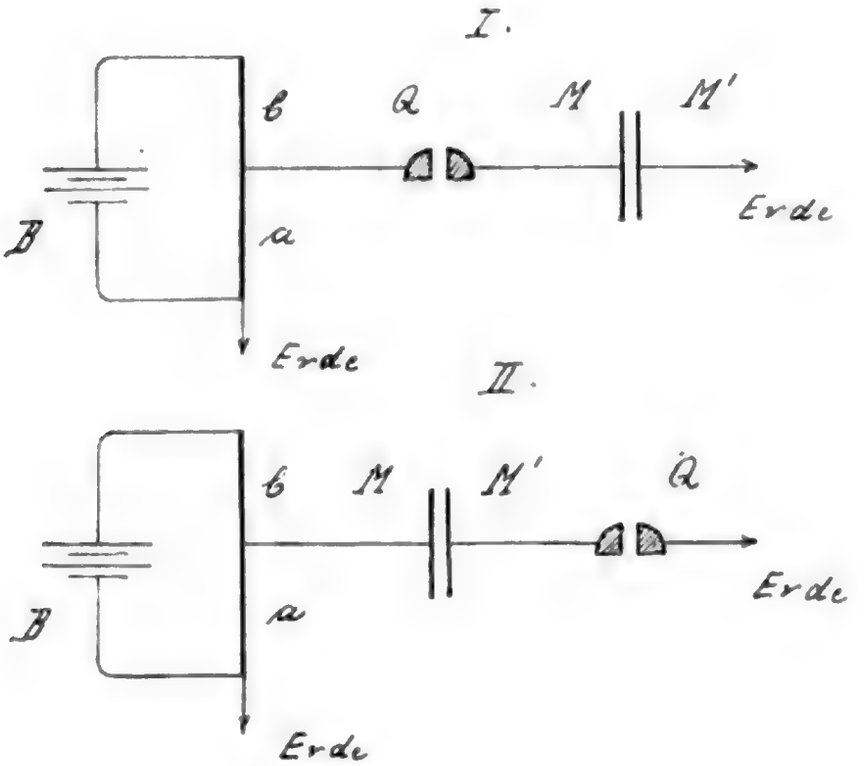


Fig. 1.

10000 Ohm verbunden sind. Sowohl bei der Methode I als bei II waren zu Beginn der Messung beide Quandranten geerdet, wobei die Elektrometernadel ihre „Nullstellung" einnahm. Nach Methode I wurde nun, nachdem die Erdverbindung der Quadranten weggenommen war, der Widerstand a bei konstantem b so lange variiert, bis die Nadel ihre Nullstellung einnahm, dann waren beide Quadranten auf demselben Potential. Bei Methode II ist die Nadel in der Nullstellung, wenn M' das Potential Null hat. In beiden Fällen ist das Aufladepotential gleich $\frac{a}{a+b}B$.

Digitized by Google

Die Empfindlichkeit des Elektrometers war ca. 1000 mm pro Volt bei 4,5 m Skalenabstand. Die Nadel war dabei durch 68 Akkumulatoren geladen. Es erwies sich zweckmäßig, den Quarzfaden mittels Phosphorsäure leitend zu machen, da mit Chlorcalciumlösung keine dauernde Leitfähigkeit erzielt wurde. Das Elektrometer sowie sämtliche Zuleitungen, die in Betracht kamen, waren in geerdete Blechhüllen eingeschlossen. Die Isolation bestand aus Paraffin, Hartgummi und Siegellack. Die Manipulationen zum Anlegen und Kommutieren konnten vom Platz am Fernrohr aus vorgenommen werden. Zumeist wurde Meßmethode I benutzt, da die Kompensation nach dieser Methode namentlich bei etwas großem Widerstand der Zelle rascher vor sich geht wie nach II.

§ 2. Zunächst wurde nun das Verhältnis von Aufladepotential und elektromotorischer Kraft näher untersucht. Die Isolationsfehler, welche die Identität der beiden Größen in Frage stellen, sind hauptsächlich folgende: erstens wird nicht nur das Gas zwischen den Platten, sondern auch in nächster Umgebung leitend; zweitens kann die Isolation der Elektrometerzuleitung ungenügend sein. Dem ersteren Übelstand der Zerstreuung der Elektrizität bez. dem Vermischen der elektromotorischen Kraft der gegenüberliegenden Metallflächen mit der der Schutzhüllen, Zuleitungen etc. kann einigermaßen abgeholfen werden, indem man die Hüllen nicht zu nahe heranbringt und die Zuleitungen durch Isolationsmaterial schützt. Bei den folgenden Versuchen war daher die Rückseite der Metallplättchen durch ein Ebonitscheibchen verdeckt, das auf einer zur Befestigung der Plättchen vorhandenen koaxialen Hülse herangeschoben werden konnte. Zur Vermeidung der zweiten Fehlerquelle genügt es, den inneren Widerstand der Zelle hinreichend klein zu machen.

Trotz dieser Vorsichtsmaßregeln konnten aber die Fehlerquellen nicht gänzlich eliminiert werden, was sich dadurch zu erkennen gab, daß das nach I gemessene Aufladepotential sich abhängig vom Plattenabstand erwies. Diese Abhängigkeit wurde nun zunächst festgestellt. Sie wurde so bestimmt, daß man von größern Distanzen zu kleineren übergehend jeweils das Aufladepotential maß und dasselbe nochmals für die gleichen Distanzen, von kleineren Abständen zu größeren fort-

Digitized by Google

schreitend, bestimmte. Für die gleichen Distanzen fanden sich so nicht genau dieselben Werte, da sich hier ein Effekt, ähnlich dem von Pellat[1]) gefundenen, zeigt. Pellat beobachtete, daß, wenn einer Metallplatte eine andere einige Zeit gegenübergestellt wurde, erstere eine etwas veränderte elektromotorische Kraft aufwies und zwar meist etwas anodischer (oxydabler) geworden war. Der Effekt verschwindet allmählich wieder. Ein ähnliches Ergebnis für die Luftzelle sei hier kurz mitgeteilt. Eine schon monatelang an der Luft gelegene Magnesiumplatte ergab gegenüber aktivem Wismut sukzessive:

Nachdem die Distanz der Platten							
2	Std.	20	mm	gewesen	war	0,919	Volt
17	„	2	„	„	„	0,894	„
2	„	20	„	„	„	0,918	„
$5^1/_2$	„	2	„	„	„	0,904	„
17	„	2	„	„	„	0,880	„

Die Messungen, die alle bei 2 mm Abstand ausgeführt sind, zeigen also, daß die elektromotorische Kraft nach Verringerung der Plattendistanz abnimmt. Diese Erscheinung kann aber insofern nicht mit der Pellatschen identifiziert werden, als hier möglicherweise auch die Becquerelstrahlen eine entsprechende Veränderung der Oberflächenschicht bewirkt haben könnten.

Bei der Bestimmung der Abhängigkeit von Aufladepotential und Abstand trat dieser Effekt nur sehr schwach auf. Es wurde daher das Mittel aus den Beobachtungen bei gleichen Distanzen gebildet. Da bei jeder Messung kommutiert wurde, so sind also die in folgender Tabelle zusammengestellten Werte die Mittelwerte aus je vier Beobachtungen.

Eine Distanzeinheit = 1,12 mm.

Distanz		10	7,5	5	3	2	1	0,5
Millivolt	Zn −	743,7	768,1	801,3	836,2	857,4	870,5	866,7
	Ni −	175,9	182,1	190,8	201,3	207,6	211,4	209,6
	Ag +	205,5	217,1	234,0	249,1	257,0	261,5	257,8

1) H. Pellat, Compt. rend. **94.** p. 1247. 1882.

Digitized by Google

Die Messungen zeigen, daß mit zunehmendem Abstand das Aufladepotential anfänglich wächst, um darauf erst rasch, dann immer langsamer zu fallen. Es zeigt sich also ein Maximum, welches bei ca. 1,2 mm liegt.

Dieses eigentümliche Verhalten des Aufladepotentials läßt sich auf die Abhängigkeit des inneren Widerstands der Zelle vom Abstand zurückführen. Ist p die elektromotorische Kraft der Zelle, x das Aufladepotential, w_0 der innere Widerstand, w der Isolationswiderstand, so ist beim stationären Zustand

$$\frac{p-x}{w_0} = \frac{x}{w}.$$

Daraus folgt

$$x = p\,\frac{w}{w+w_0} = p\,\frac{1}{1+\frac{w_0}{w}}.$$

Sowohl w_0 als w sind Funktionen der Plattendistanz, letzteres, weil der Abstand auch von Einfluß auf die Elektrizitätszerstreuung durch die umgebende Luft ist. Da aber erfahrungsgemäß w groß gegen w_0 ist, so werden hauptsächlich die Änderungen der letzteren Größe für die Veränderlichkeit von x in Betracht kommen. Das Aufladepotential ändert sich also immer in umgekehrtem Sinne wie w_0. Daher zeigen die oben mitgeteilten Ergebnisse ein Minimum des Zellenwiderstandes bei einer gewissen Plattendistanz an.

§ 3. Es erübrigt noch, zur vollständigen Erklärung der Abhängigkeit des Aufladepotentials vom Abstand etwas näher auf das Verhalten des Zellenwiderstandes einzugehen. Im Gegensatz zum flüssigen Elektrolyten, der von vornherein teilweise in seine Ionen gespalten ist, hat man bei der Elektrizitätsleitung in Gasen den Fall, daß die Ionen stets erst gebildet werden müssen, und überdies die Dichte der Ionen an verschiedenen Orten sehr verschieden sein kann. Für den Fall, wo in jedem Raumteil gleich viel Ionen gebildet werden (Röntgenstrahlen) haben J. J. Thomson und Rutherford[1]) die Gesetze aufgestellt. Es zeigt sich, daß die Stromstärke anfänglich proportional mit der zwischen den Platten herrschenden Potentialdifferenz wächst, schließlich aber immer langsamer

1) J. J. Thomson u. E. Rutherford, Phil. Mag. **42**. p. 392. 1896.

Digitized by Google

zunimmt, um einem Grenzwert zuzustreben. Die Größe dieses Sättigungsstromes hängt von der Plattendistanz ab und wächst proportional mit diesem, da ja die Gesamtzahl der gebildeten Ionen dem Abstand proportional geht, und im Fall des Sättigungsstromes sämtliche Ionen durch das elektrische Feld fortgeschafft werden, noch ehe sie sich wieder vereinigen.

Im Fall der ungleichförmigen Ionisation, den man vor sich hat beim Gegenüberstellen einer aktiven und einer inaktiven Metallplatte, ist ebenfalls ein Sättigungsstrom vorhanden, indem pro Zeiteinheit auch nur eine ganz bestimmte Anzahl von Ionen gebildet wird, und somit die Stromstärke nicht über eine durch Plattenabstand und Radioaktivität bedingte Größe wachsen kann. Für kleine Distanzen wird auch hier mit der Schichtdicke die Anzahl der zur Stromleitung verwendeten Ionen und damit die Stromstärke zunehmen. Bei größeren Abständen aber wird sich ein zweiter Faktor immer mehr geltend machen, nämlich ein zunehmender Mangel an Ionen in der Nähe des inaktiven Metalles. Je weiter die Platten abstehen, um so geringer ist die an der inaktiven Platte noch vorhandene Strahlung und die damit Hand in Hand gehende Produktion von Ionen. Während also anfänglich die Stromstärke mit dem Abstand wächst, muß sie schließlich, wenn dieser unendlich wird, gleich Null werden. Daraus ergibt sich, daß sie für eine bestimmte Distanz einen Maximalwert erreicht. Dasselbe zeigt sich auch bei kleineren Potentialdifferenzen. Nur ist dann die Distanz, für welche das Maximum der Stromstärke eintritt, eine kleinere. Wird nämlich das elektrische Feld verringert, so vermindert sich die Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen. Es werden daher schon bei kleinerem Plattenabstand die von den Platten entfernteren Ionen sich wieder vereinigen, bevor sie die Platten erreichen. Die Stromstärke wächst infolgedessen (bei konstant gehaltener Potentialdifferenz) weniger lang mit dem Plattenabstand, d. h. sie erreicht ihr Maximum schon bei kleinerer Distanz.

Die Abhängigkeit der Stromstärke von Potentialdifferenz und Plattenabstand ist nun experimentell bestimmt worden, und sind die Messungen in Fig. 2 graphisch wiedergegeben. Da sich elektrometrisch nicht direkt die Stromstärke, sondern ihr reziproker Wert, d. h. der Widerstand ergibt, so sind als

Ordinaten die Widerstände aufgetragen. Die größte bei diesen Versuchen auftretende Stromstärke (Sättigungsstrom bei 20 mm Abstand) betrug nur $5 . 10^{-11}$ Ampère.

Die Widerstandsbestimmungen sind auf folgende Weise ausgeführt. Die Wismutplatte, die den einen Pol der Zelle bildete, wurde mit einer Kapazität von 0,05 Mikrofarad und dem einen Quadrantenpaar *A* des Elektrometers verbunden. Dem Wismutpräparat gegenüber stand eine Magnesiumplatte. An diese wurden sukzessive die in der Figur angegebenen (negativen) Potentiale, die durch Abzweigung hergestellt waren, angelegt. Zunächst waren zur Bestimmung der Nullstellung beide Quadrantenpaare geerdet. Sodann wurde ein passender Ausschlag am Elektrometer hervorgebracht, indem das Quadrantenpaar *B* durch Abzweigung auf $-0{,}029$ Volt geladen wurde. Nun wurde die Erdverbindung von *A* gelöst, worauf die Nadel gegen ihre Nullstellung zurück und darüber hinaus wanderte. Dabei wurde die Zeit bestimmt, welche vom Aufheben der Erdverbindung bis zum Moment des Durchganges der Nadel durch die Nullstellung nötig war, d. h. die Zeit, bis *A* sich auf das Potential von *B* ($-0{,}029$ Volt) aufgeladen hatte. Da etwaige Erschütterungen des Elektrometers durch eine Juliussche Aufhängung möglichst vermieden waren, konnte der Durchgang der Nadel durch die Nullstellung hinreichend genau beobachtet werden. Auch waren die Versuchsbedingungen so, daß die Nadel nicht zu rasch wanderte, wodurch sich infolge ihrer Trägheit eine zu große Zeit ergeben hätte.

Da die Stromstärke während der Zeit t der Aufladung als konstant angesehen werden durfte, so ergab sich der Widerstand in einfacher Weise aus den Gleichungen:

$$\text{Stromstärke} = \frac{e}{t} = \frac{p}{w_0}$$

und

$$e = C\xi,$$

wo e die aufgeladene Elektrizitätsmenge, ξ das dazu gehörige Potential, C die Kapazität, p die Potentialdifferenz (angelegtes Potential $\pm$ elektromotorische Kraft der Zelle) bedeuten. Daraus folgt

$$w_0 = \frac{p}{\xi}\,\frac{t}{C} \text{ abs.}$$

Digitized by Google

oder

$$w_0 = 10^6 \frac{p}{\xi} \frac{t}{C} \text{ Ohm},$$

wenn C in Mikrofarad angegeben wird. In der graphischen Darstellung sind als Abszissen die angelegten Potentialdifferenzen, als Ordinaten die Zeiten t aufgetragen.

Die Kurven zeigen nun zunächst die Erscheinung des Sättigungsstromes. Sodann ist aus ihnen zu entnehmen, daß bei konstanter Potentialdifferenz der Widerstand in seiner Ab-

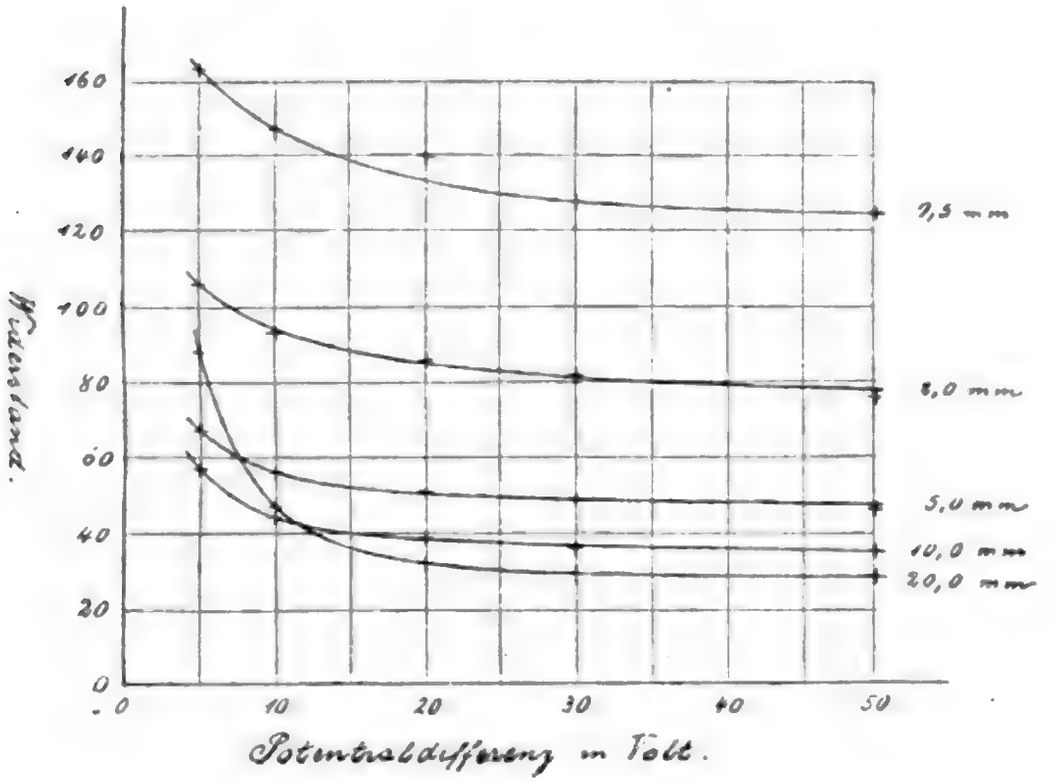


Fig. 2.

hängigkeit vom Plattenabstand ein Minimum aufweist (bez. die Stromstärke ein Maximum)[1]), und zwar nimmt die Distanz, für welche das Minimum stattfindet, mit der Potentialdifferenz ab. Die Kurve für 20 mm schneidet die für 5 bei $p = 7{,}5$, d. h. für $p = 7{,}5$ liegt das Minimum zwischen 5 und 20 mm, bei $p = 11$ schneidet sie die Kurve für 10 mm, d. h. das Minimum liegt dann zwischen 10 und 20 mm. Für den Sät-

1) Dieses Strommaximum ist kürzlich bei Verwendung eines starken Radiotellurpräparates auf Kupfer auch galvanometrisch nachgewiesen worden. Bei 110 Volt Potentialdifferenz wurde eine maximale Stromstärke von $1{,}5 \cdot 10^{-8}$ Ampère gefunden.

tigungsstrom endlich ist das Minimum bei 20 mm noch nicht erreicht.

Zu Widerstandsbestimmungen bei kleinen Potentialen genügt häufig die elektromotorische Kraft der Zelle selbst, und brauchen dann fremde Potentiale nicht angelegt zu werden. In diesem Fall bedeutet p in obiger Formel die elektromotorische Kraft der Zelle. Für einigermaßen genaue Messungen ist darauf zu achten, daß ξ genügend klein bleibt gegen p.

Messungen dieser Art haben bei einer elektromotorischen Kraft von 0,6 Volt ein Widerstandsminimum bei 5 mm ergeben. Nach der in § 2 erörterten Abhängigkeit des Aufladepotentials vom Plattenabstand bez. dem Widerstand der Zelle hätte sich also das Maximum des Aufladepotentials bei ca. 5 mm ergeben sollen. Es war aber bei 1,2 mm gefunden worden. Diese Verschiedenheit der beiden Werte ist wohl zum Teil darauf zurückzuführen, daß obige Widerstandsbestimmungen viel später ausgeführt worden sind, als das Wismutpräparat durch mannigfachen Gebrauch schon bedeutend an Radioaktivität eingebüßt hatte. Ob in der Tat mit abnehmender Radioaktivität die Minimumdistanz des Widerstandes zunimmt, ist nicht näher untersucht worden. Doch sei hier darauf hingewiesen, daß die Werte der Tabelle in § 4, die zur Vergleichung der Methoden I u. II mitgeteilt ist, mit dem geschwächten Wismutpräparat gefunden sind, und dieselben in der Tat ein Maximum bei 3 bis 5 mm zeigen.

§ 4. Während aus den vorhergegangenen Ausführungen hervorgeht, daß das Aufladepotential beim Widerstandsminimum der elektromotorischen Kraft am nächsten kommt, so geben doch die in § 2 angeführten Messungen keinen Aufschluß über den Grad der Übereinstimmung. Hingegen läßt sich durch die Vergleichung mit den nach Meßmethode II gewonnenen Resultaten darüber etwas aussagen. Da nämlich bei dieser Methode die Elektrometerzuleitung durch Kompensation auf das Potential Null gebracht wird und somit keine Potentialdifferenz gegen die Umgebung besteht, so wird die Elektrizitätszerstreuung auf ein Minimum reduziert. Man darf daher erwarten, daß diese Methode genaue Werte für die elektromotorische Kraft liefert. Es hat sich in der Tat gezeigt, daß die Messungen nach II durchwegs größer ausfallen und bedeutend weniger

Digitized by Google

vom Abstand abhängen. Die in folgender Tabelle zum Vergleich angeführten Zahlen sind so gewonnen, daß bei 1 mm Abstand zuerst nach I, dann nach II und schließlich wieder nach I gemessen und aus den beiden nach I gewonnenen Werten das Mittel genommen wurde etc. für jede der angeführten Distanzen.

(Bi′ bedeutet, daß Bi radioaktiv war.)

Distanz	Volt			
	Mg / Bi′ (−)		Pt / Bi′ (+)	
mm	II	I	II	I
1	0,878	0,866	0,098	0,096
3	0,876	0,867	0,103	0,101
5	0,868	0,852	0,104	0,102
10	0,859	0,817	0,104	0,096
20			0,095	0,088

Demgemäß liefern die Messungen nach I bei geeignetem Abstand (3 mm) bis auf 1 bis 2 Proz. dasselbe Ergebnis wie die nach II. Jene geben somit die elektromotorische Kraft bis auf wenige Prozente genau, insofern man die nach II gewonnenen Werte als die richtigen ansieht. Daß bei Anordnung I die Elektrizitätszerstreuung verhältnismäßig gering ist, rührt davon her, daß das Radiotellur nur α-Strahlen aussendet und somit die Luft in der Umgebung der Zelle nur wenig ionisiert. Anders verhält sich dies bei Verwendung von Radium. Wenn der Radiotellurzelle seitlich ein Radiumpräparat genähert wurde, dann sank das Aufladepotential um 20 bis 30 Proz., indem die durchdringenden β-Strahlen die ganze Umgebung leitend machten. Es wurde auch direkt bestimmt, welch verhältnismäßig geringen Bruchteil der elektromotorischen Kraft man event. bei seitlicher Radiumbestrahlung mißt. Der Luftraum zwischen zwei Zinkplatten von den früheren Dimensionen wurde seitlich von 5 mg Radiumbromid bestrahlt, das sich in einer kleinen Höhlung eines Elonitscheibchens hinter Glimmer befand. Das Präparat war ca. 2,5 cm von der Achse der Plättchen entfernt, während letztere 6,4 mm voneinander abstanden. Es wurde nun das Potential bestimmt, auf welches sich die eine Platte auflud, wenn an die andere Potentiale

von 0 bis 4 Volt angelegt wurden. Es ergab sich, daß das Verhältnis des Aufladepotentiales zum angelegten Potential konstant war. Es betrug 0,48 für negative und 0,54 für positive Aufladung. Die größere Beweglichkeit der negativen Ionen bewirkt in ersterem Fall eine größere Zerstreuung, weshalb das Verhältnis kleiner ausfällt. Wenn man die elektromotorische Kraft also durch die Bestrahlung der Luft in der angegebenen Weise messen will, dann erhält man immer nur den halben Wert.[1])

Die Zerstreuung der Elektrizität wurde bei folgendem Versuch fast gänzlich vermieden: Einer Kupferplatte stand eine Zinkplatte mit einer zentralen Öffnung von einigen Millimetern Durchmesser gegenüber. Hinter die Offnung wurde das Radiumpräparat gebracht. Die Messung ergab dann:

$$Zn/Cu = -0{,}840 \text{ Volt}$$

Die Messungen mittels des Wismutpräparates nach Methode I lieferten:

$$Zn/Bi' = -0{,}550 \text{ Volt.}$$

und

$$Cu/Bi' = +0{,}284 \quad ,,$$

daher

$$Zn/Cu = -0{,}834 \quad ,,$$

Die Übereinstimmung ist somit eine gute.

§ 5. Bei all diesen vergleichenden Messungen wurde darauf gesehen, daß die Metalloberfläche als stets im selben Zustand befindlich angenommen werden durfte. Insbesondere durften die Metalle nicht frisch poliert sein, da nach Pellat[2]) sämtliche Metalle nach dem Polieren kathodischer (weniger oxydabel) werden. Dies hat zur Folge, daß die elektromotorische Kraft der Zelle sich mit der Zeit ändert. Der zeitliche Verlauf der Erscheinung ist nun etwas näher verfolgt worden, und sind die Messungsergebnisse aus Fig. 3 zu entnehmen. Sie stimmen überein mit den Resultaten, wie sie von J. Brown[3]) und Erskine-Murray[4]) nach anderer Methode

1) Lord Blythswood und H. S. Allen (l. c.) bekommen auch bei dieser Versuchsanordnung nur verhältnismäßig kleine Aufladepotentiale.

2) H. Pellat, Journ. de Phys. **10.** p. 68. 1881.

3) J. Brown, Proc. Roy. Soc. **41.** p. 294. 1887.

4) Erskine-Murray, Phil. Mag. **45.** p. 398. 1898; Proc. Roy. Soc. **63.** p. 113. 1898.

Digitized by Google

gefunden worden sind. Während sich die Messungen dieser Beobachter auf längere Zeiträume beziehen, umfassen die vorliegenden Beobachtungsreihen nur die Zeit von 10 bis 15 Minuten nach dem Polieren. Da infolgedessen die Messungen

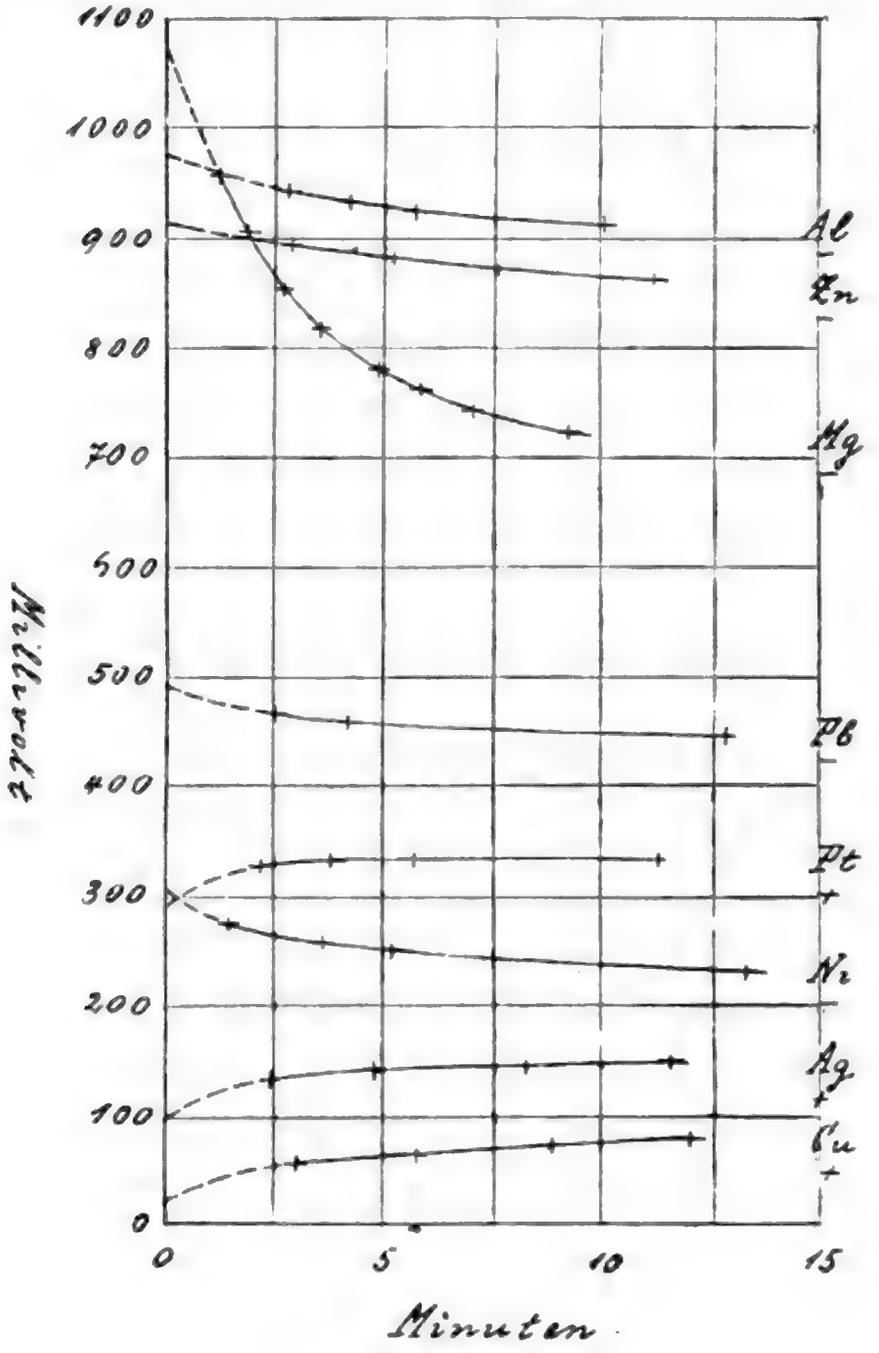


Fig. 3.

rasch aufeinander folgen mußten, konnte nur am Schluß je einer Reihe zur Kontrolle einmal kommutiert werden. Die untersuchten Metalle waren ausschließlich mit Schmirgel- und Seidenpapier behandelt, nur das Aluminium war außerdem noch mit Putzpomade gereinigt.

Fig. 3 zeigt nun, daß die elektromotorische Kraft der Zelle nach dem Polieren zu- oder abnimmt, je nachdem sich das untersuchte Metall kathodisch oder anodisch gegen Bi′ verhält. Da man die Wismutplatte als stets im selben Zustand annehmen darf, so ist aus den Kurven zu entnehmen, daß in der Tat alle Metalle kathodischer werden. Besonders stark ist die Veränderung von Mg/Bi′, so daß Mg innerhalb weniger Minuten seine Stellung in der Spannungsreihe wechselt. Die Extrapolationen für die Zeit 0 sind unsicher, da die Änderungen zu Anfang am stärksten. Die Abhängigkeit der elektromotorischen Kraft von der Zeit wird annähernd durch den Ausdruck

$$p = p_0 + p_1 e^{-kt}$$

wiedergegeben.

Zwei auf einen etwas längeren Zeitraum ausgedehnte Beobachtungsreihen sollen hier noch angeführt werden.

Zeit		Zn/Bi′	Zeit		Ni/Bi′
		−			−
Min.	Sek.	Volt	Min.	Sek.	Volt
2	50	0,8944	1	25	0,2756
5	10	0,8814	3	35	0,2582
7	35	0,8726	5	10	0,2512
11	05	0,8642	7	30	0,2441
16	50	0,8558	13	15	0,2335
22	50	0,8509	17	30	0,2300
38	50	0,8469	24	00	0,2257
55	00	0,8419	34	00	0,2214
64	45	0,8404	47	45	0,2186
83	00	0,8370	64	30	0,2157

Was die Deutung dieser Meßresultate betrifft, so ist zu bemerken, daß neben einer Oxydation bez. Sauerstoffpolarisation auch hier (vgl. § 2) die α-Strahlen des Radiotellurs einen Teil der beobachteten Veränderungen bewirkt haben können.

§ 6. Tritt man der Frage nach der Ursache der Elektrizitätserregung in der Gaszelle näher, so scheint die nächstliegende Annahme die zu sein, daß das leitend gemachte Gas die Rolle des Elektrolyten im galvanischen Element spielt. Doch ist zu beachten, daß jedenfalls die oxydabeln Metalle

Digitized by Google

mit einer dünnen Oxydschicht bedeckt sind, die nach den Beobachtungen Ihmoris[1]) Wasser aus der Luft aufnimmt. Danach käme man zu der Vorstellung, daß sich auf den betreffenden Metallen eine Flüssigkeitshaut (Wasserhaut) W befindet, so daß die elektromotorische Kraft der Zelle wäre

$$p = M/M' + M'/W' + W'/G + G/W + W/M,$$

wobei G das Gas, MM' die Metalle bedeuten. Insofern das Glied $W'/G + G/W$ zu vernachlässigen ist, hätte man es hier mit denselben elektromotorischen Kräften wie in einem galvanischen Element mit den Metallen MM' und den Elektrolyten WW' zu tun, und die Bedeutung des leitend gemachten Gases läge nur darin, daß es die Potentiale der beiden Flüssigkeitsschichten WW' ausgleicht.

Für die Kleinheit des Gliedes $W'/G + G/W$ spricht die Tatsache, daß im allgemeinen die Natur des Gases keinen nennenswerten Einfluß auf die elektromotorische Kraft hat. Einige Messungen, welche dies zeigen, seien hier angeführt. In einer Röhre, die durch Schliff zusammengesetzt wurde, standen sich die beiden Elektroden gegenüber. Es wurde sukzessive Luft, Stickstoff und Wasserstoff durchgeleitet. Die Ergebnisse waren folgende:

	Zn/Bi′ − Volt	Ag/Bi′ + Volt
Luft	1,004	0,011
Stickstoff	1,004	0,051
Wasserstoff	1,012	0,022

Zu den Messungen für Ag/Bi′ ist zu bemerken, daß nicht die prozentischen Veränderungen, sondern die absoluten in Betracht kommen, und somit eine maximale Differenz von 0,04 Volt als gering zu betrachten ist. Es wurde auch ein Versuch mit Flammengasen gemacht, die, wie schon Maclean und Goto[2]) fanden, dasselbe liefern wie Luft. Die Verbrennungsgase einer Bunsenflamme strömten aus einer verengten Glasröhre zwischen einen Kupfer–Aluminiumkondensator. Die

1) T. Ihmori, Wied. Ann. **31.** p. 1008. 1887.
2) M. Maclean u. M. Goto, Phil. Mag. **30.** p. 188. 1890.

Digitized by Google

elektromotorische Kraft ergab sich zu Al/Cu = −0,61 Volt, während die nachherige Messung mit Bi′ (für Luft) −0,66 Volt[1]) lieferte. Ein verschiedenes Verhalten zeigten nur Platin und Nickel in Wasserstoff. Daß Platin anodischer wird, wurde bereits von Edm. Becquerel[2]) gefunden und seither öfters konstatiert. Auch für Nickel[3]) ist ein Effekt im gleichen Sinne bekannt. Für Pt/Bi′ fand sich in Luft +0,14 Volt. Das Potential veränderte sich beim Durchleiten von Wasserstoff sofort auf −0,39 Volt. Die Änderung beträgt also 0,53 Volt. Das Nickel polarisierte sich nur langsam, so daß der Endwert erst nach 20—40 Minuten erreicht wurde. Ni/Bi′ in Luft betrug −0,23 und in Wasserstoff −0,49 Volt. Differenz: 0,26 Volt. Vielleicht, daß gerade infolge des Vorhandenseins einer Wasserhaut das Nickel zu seiner Polarisation eine merkliche Zeit brauchte.

Eine weitere des öftern beobachtete Tatsache, welche dafür spricht, daß im wesentlichen die Flüssigkeitshaut auf den Metallplatten den Elektrizitätserreger spielt, ist die, daß sich die elektromotorische Kraft der Zelle im allgemeinen wenig ändert, wenn ein Wassertropfen zwischen die Platten gebracht wird, so daß er diese leitend verbindet.[4]) Dies geht auch aus den im folgenden mitgeteilten Messungen hervor, welche in der Weise ausgeführt sind, daß die elektromotorische Kraft bei einem Plattenabstand von 1—2 mm gemessen wurde 1. in Luft, 2. mit Wassertropfen zwischen den Platten, 3. nachdem das Wasser mit Filtrierpapier (ohne zu reiben) wieder aufgetrocknet war, 4. nochmals mit Wassertropfen, 5. nachdem wieder aufgetrocknet war. Alle Metalle hatten längere Zeit an der Luft gelegen, nur Zn und Pb waren frisch gescheuert.

1) Der kleine Wert 0,66 Volt ist durch die oberflächliche Oxydation des Aluminiums, das längere Zeit an der Luft gelegen hatte, zu erklären.

2) Edm. Becquerel, Compt. rend. 22. p. 677. 1846.

3) A. Righi, Atti Accad. Linc. 5. 1. p. 860. 1889.

4) J. Fleeming, Elektrizität und Magnetismus. 1880 bringt p. 48 einen diesbezüglichen Versuch von W. Thomson mit dem Halbring. Lord Kelvin, J. C. Beattie u. de Smolan, l. c.; Erskine-Murray, Proc. Roy. Soc. 59. p. 333. 1896; Lord Blythswood u. H. S. Allen, l. c.

Digitized by Google

	Volt								
	Mg −	Al −	Zn −	Pb −	Ni −	Fe −	Cu +	Ag +	Pt +
Luft	1,007	0,654	0,957	0,582	0,254	0,151	0,268	0,164	0,145
Wasser	0,988	641	887	549	334	279	048	311	385
Luft	1,071	521	874	599	294	219	109	115	150
Wasser	1,028	625	920	583	318	281	071	282	370
Luft	1,055	511	925	538	314	194	095	096	135

Zu der Tabelle ist zunächst zu bemerken, daß die erste Zeile für die Vergleichung der Werte nicht maßgebend ist, da beim längeren Liegen der Metalle an der Luft sich auf ihnen nicht reines Wasser befindet, somit infolge der Verschiedenheit der Oberflächenschicht die elektromotorische Kraft verschieden ausfällt. Zeile 1 und 2 zeigen eine durchschnittlich größere Verschiedenheit wie die übrigen Zeilen. Im allgemeinen ist zu sehen, daß die Wasser- und Luftwerte von derselben Größe sind. Ausgesprochenere Unterschiede finden sich nur bei den Metallen Ag und Pt.

§ 7. Um nun eine Entscheidung über die Wirkung der Wasserhaut herbeizuführen, wurde versucht, diese zu entfernen. Durch Evakuieren des die Platten enthaltenden Gefäßes war dies voraussichtlich nicht zu erreichen, da infolge der Hygroskopizität der auf oxydabeln Metallen vorhandenen Oxydschicht das Wasser nicht ganz abdampft. Auch wird nach den Versuchen von R. Bunsen[1]) die Wasserhaut an Glasflächen sehr hartnäckig festgehalten und erst durch Erhitzung auf ca. 500° gänzlich vertrieben. Es wurde daher die Wasserhaut von den Platten und dem Glase durch Erhitzen zu entfernen versucht. Dabei lag aber, auch wenn der Raum möglichst sauerstofffrei gemacht war, die Gefahr vor, daß die Platten in der Hitze durch Oxydation dauernd verändert würden. Sollte der Versuch beweisend sein, so war nachzuweisen, daß die etwaige, durch die Behandlung herbeigeführte Veränderung der elektromotorischen Kraft nach Einführen feuchter Zimmerluft wieder rückgängig wird.

1) R. Bunsen, Wied. Ann. 24. p. 327. 1885.

Digitized by Google

Unzweideutige Ergebnisse wurden schließlich durch Erhitzen der Metallplatten in geschlossenem Gefäß in Gegenwart von Phosphorpentoxyd erhalten. Eine Glasröhre von der in Fig. 4 gezeichneten Form wurde zunächst mit heißem Wasser, Alkohol und Äther gereinigt, worauf die beiden Blechstreifen $M\,M'$ in die seitlichen Ansatzröhren eingeschmolzen wurden, so daß sie sich in ca. 2 mm Distanz gegenüberstanden. Der eine Streifen war auf der gegenüberstehenden Seite mit

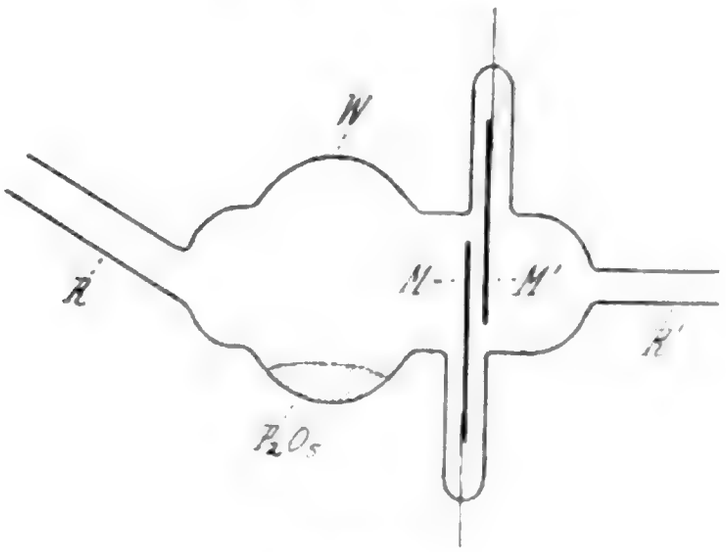


Fig. 4.

Radiotellur belegt. Die Oberfläche des anderen war mit Schmirgel- und Seidenpapier blank gescheuert. Sowohl Präparate auf Kupfer als eines auf Silber kamen zur Verwendung. In die Erweiterung W wurde nach Einfüllen des gewünschten Gases durch die Röhre R, während noch stetig Gas durchströmte, Phosphorpentoxyd eingebracht. Nachdem darauf R und R' abgeschmolzen waren, wurde die Potentialdifferenz M/M' gemessen. Nun erfolgte die Verdampfung des Wassers von Metall und Glas durch längeres Erhitzen auf ca. 180°, wobei das Phosphorpentoxyd zur Aufnahme des Wasserdampfes bestimmt war. Nach dem Wiederabkühlen wurde die elektromotorische Kraft von neuem gemessen, auch wurde der Widerstand der Zelle öfters vor und nach dem Erhitzen nach der in § 3 beschriebenen Methode bestimmt. Nach Ausführung dieser Messungen wurden die Enden der Röhren R und R' abgebrochen, worauf Zimmerluft während einiger Minuten durch die Röhre geleitet wurde. Von den Ergebnissen, wie sie mit

Digitized by

den Metallen Mg, Al, Zn und Cd erhalten wurden, seien die folgenden angeführt:

1. Mg.

a) Stickstoff. Mg/Cu'.

	Volt
Zu Beginn	−1,974
½ Std. 170°. Nach Abkühlen	−0,360
Nochmals ½ Std. 175°. Nach Abkühlen	−0,003
Nach Luftdurchleiten	−1,221

b) Luft. Mg/Ag'.

Zu Beginn	−1,123
½ Std. 180°. Nach Abkühlen	+0,121
17 Std. nach Abkühlen	−0,014
25 Std. „ „	−0,146
Nach Luftdurchleiten	−1,221
15 Std. nachher	−0,946

2. Al.

a) Stickstoff. Al/Cu'.

Zu Beginn	−1,342
½ Std. 180°. Nach Abkühlen	−0,107
20 Std. nach Abkühlen	−0,047
Nach Luftdurchleiten	−0,288
2 Std. nachher	−0,589

b) Wasserstoff. Al/Ag'.

Zu Beginn	−0,797
½ Std. 185°. Nach Abkühlen	−0,225
17 Std. nach Abkühlen	−0,005
Nach Luftdurchleiten	−0,595

3. Zn.

a) Stickstoff. Zn/Cu'.

Zu Beginn	−1,344
½ Std. 170°. Nach Abkühlen	+0,009
Nach Luftdurchleiten	−0,762

b) Wasserstoff. Zn/Cu'.

Zu Beginn	−1,303
½ Std. 185°. Nach Abkühlen	−0,274
Nochmals ½ Std. 185°. Nach Abkühlen	−0,202
Nach Luftdurchleiten	−0,870
1 Std. nachher	−0,716

Digitized by Google

c) Kohlendioxyd. Zn/Cu'.

	Volt
Zu Beginn	−0,926
½ Std. 185°. Nach Abkühlen	−0,125
Nochmals ½ Std. 175°. Nach Abkühlen	−0,069
Nach Luftdurchleiten	−0,926
6 Std. nachher	−0,574

4. Cd.

a) Stickstoff. Cd/Cu'.

Zu Beginn	−0,540
½ Std. 175°. Nach Abkühlen	−0,066
2 Std. nach Abkühlen	+0,049
25 Std. „ „	+0,015
Nach Luftdurchleiten	−0,719

Zu diesen Ergebnissen ist folgendes nachzutragen. Der Widerstand vor und nach dem Erhitzen war nicht wesentlich verschieden, woraus entnommen werden durfte, daß das Aufladepotential auch nach der Behandlung merklich gleich der elektromotorischen Kraft der Zelle war. Häufig wurde dies auch durch die genügende Übereinstimmung der nach Meßmethode I und II gewonnenen Werte nachgewiesen. Je verschiedener nämlich diese ausfallen, um so weniger ist es die elektromotorische Kraft, die man mißt. Die Widerstandsbestimmungen waren insofern wichtig, als durch sie nachgewiesen werden konnte, ob infolge etwaiger Oberflächenleitung des Glases ein Nebenschluß zwischen beiden Elektroden vorhanden sei. Zu bemerken ist, daß ein solcher nur zwischen den beiden Einschmelzstellen hätte stattfinden können, da die Elektroden sonst nirgends mit dem Glase in Berührung waren. Es ist daher aus den angeführten Messungen zu entnehmen, daß die elektromotorische Kraft von Gaszellen durch die Entfernung des Wassers bedeutend erniedrigt bez. zum Verschwinden gebracht wird, ferner, daß beim Wiedereinführen von feuchter Zimmerluft auch wieder elektromotorische Kräfte von der ursprünglichen Größe auftreten. Daher ist deren Ursache in dem Vorhandensein der Wasserhaut zu suchen, und zwar wirken die Kräfte nach § 6 wahrscheinlich an der Berührungsstelle von Metall und Flüssigkeit. Der Erfolg der angewandten Trockenmethode ist wohl zum Teil auf die An-

Digitized by Google

wesenheit von Phosphorpentoxyddampf zurückzuführen. Obwohl die Temperatur unter 200° gehalten wurde, war manchmal doch eine geringe Sublimatiou durch Bildung feiner Anhydridnadeln an den Metallstreifen zu beobachten. Die Radiotellurpräparate hielten sich bei dieser Behandlung ziemlich gut, am besten das auf Silber. Nach nur einmaligem Erhitzen zeigte sich öfters wieder ein kleines Ansteigen der elektromotorischen Kraft im früheren Sinn, was daraus zu erklären ist, daß sich auf der Metalloberfläche mit der Zeit wieder etwas Feuchtigkeit ansammelte. Nach nochmaligem Erhitzen blieb dies aus. Wiederholtes Erhitzen war hin und wieder auch nötig, weil nach der ersten Behandlung die elektromotorische Kraft noch nicht zum Verschwinden gebracht werden konnte. Schon beim Abbrechen der Enden von *R* und *R'* drang meist, ohne daß erst feuchte Luft durchgeleitet werden mußte, schon so viel Feuchtigkeit ein, daß die elektromotorische Kraft beinahe auf den früheren Wert anstieg. Nur beim Aluminium nahm die elektromotorische Kraft erst langsam nach dem Luftdurchleiten wieder zu. Die Feuchtigkeit scheint hier nur langsam durch die Oxydschicht der Oberfläche hindurchzudringen, so langsam, daß der Anfangswert wegen der inzwischen fortgeschrittenen Oxydation gar nicht mehr erreicht wird. Aus den Daten ist ferner zu entnehmen, daß die Wahl des Gases meist ohne Einfluß auf den Erfolg des Versuches ist. Es zeigte sich jedoch zumeist, daß in Wasserstoff die elektromotorische Kraft nicht so weit erniedrigt werden konnte, wie in anderen Gasen. Der benützte Wasserstoff war durch Überleiten über Kupferdrahtnetz im Verbrennungsofen von Sauerstoff befreit worden. Zu erwähnen ist noch, daß zu Anfang der Messung, wenn die Zelle nach der Behandlung längere Zeit gelegen hatte, sich ein von dem in der Tabelle angegebenen verschiedenes Potential zeigte, daß dies aber nach Kurzschließen der Zelle bald auf den angegebenen Wert ging.

Während nun für die oxydabeln Metalle die elektromotorische Kraft so gut wie zum Verschwinden gebracht werden konnte, gaben die Versuche mit Ag und Pt keine entscheidenden Ergebnisse. Selbst nach stärkerem Erhitzen (bis 310°) zeigte sich für Pt noch keine Verminderung der elektro-

Digitized by Google

motorischen Kraft.[1]) Wodurch diese Ausnahmestellung der Edelmetalle Ag und Pt bedingt ist, bedarf noch der näheren Untersuchung. Doch möge hier auf die Versuche mit dem Wassertropfen hingewiesen sein, wobei diese Metalle ebenfalls eine Ausnahme zeigen. Daß die elektromotorische Kraft auch bei Verwendung von Radiotellur auf Silber verschwindet, steht mit dem Verhalten der Edelmetalle nicht in Widerspruch, indem hier nur das Radiotellur elektromotorisch wirksam ist. Nach Oberbeck[2]) kommt schon bei Metallüberzügen von wenigen Milliontelmillimeter Dicke nur noch die elektromotorische Kraft des Überzugs in Betracht. So ergab sich für Ag/Ag', wobei beide Silberbleche vom gleichen Stück waren, eine Potentialdifferenz von + 0,14 Volt.

Im Anschluß an die mitgeteilten Versuche sei hier noch ein Kontrollversuch erwähnt. Es wurde eine Röhre (Fig. 4), wie beschrieben, behandelt unter Weglassung des Phosphorpentoxyds. Die Messungen ergaben dann folgendes:

	Volt Zn/Ag'	Sek. Widerstand
Zu Beginn	0,725	23,0
½ Stunde 180°. Nach Abkühlen	0,298	11,4
18 Stunden nach Abkühlen	0,265	5,8
Nach Öffnen der Röhre: keine Veränderung. Sodann wurde während 6 Min. Trockenluft durchgeleitet bei Erwärmung auf ca. 50°.		
Nach Abkühlen	0,492	34,5

(Der Widerstand wurde durch Aufladung von 1 Mikrof. auf − 0,029 Volt bei − 110 Volt Potentialdifferenz gemessen.)

Es ergibt sich aus der Gleichheit der Werte vor und nach dem Öffnen, sowie durch die mit dem Widerstande Hand in Hand gehende Verringerung der elektromotorischen Kraft, daß diese nur scheinbar ist und in dem durch die Flüssigkeitshaut des Glases entstehenden Nebenschluß ihre Ursache hat. Ist w_0 der Widerstand der Zelle bei kleinen Potentialen und w

1) Auch die Versuche von F. S. Spiers (Phil. Mag. **49.** p. 70. 1900), welche die Verminderung des Voltaeffektes durch gänzliche Entfernung des Sauerstoffs bezweckten, ergaben bei Verwendung von Platin ein negatives Resultat.

2) A. Oberbeck, Wied. Ann. **31.** p. 337. 1887.

Digitized by Google

der des Nebenschlusses, dann gibt das Aufladepotential nur den Bruchteil $\frac{w}{w + w_0}$ der wirklichen elektromotorischen Kraft an. Nach Durchleiten von Trockenluft wird die Feuchtigkeitshaut entfernt und man erhält die richtige Kraft. Die Verschiedenheit des ersten und letzten der angeführten Werte rührt davon her, daß zu Anfang das Zn frisch poliert, nach der Behandlung aber oxydiert war. Es ist danach in der Tat das Verschwinden der elektromotorischen Kraft bei den früheren Versuchen der Entfernung des Wassers durch Phosphorpentoxyd zuzuschreiben.

Ein Versuch, bei dem eine Erniedrigung der elektromotorischen Kraft ohne die direkte Anwesenheit des P_2O_5 erhalten wurde, sei hier noch beschrieben. Eine Zelle Zn—Ag′ war in eine Röhre von der in Fig. 4 gezeichneten Form (ohne Wulst) eingeschmolzen. Die Röhre konnte mittels zweier Hähne bald mit einer Quecksilberluftpumpe, bald mit einer Trockenröhre (P_2O_5) verbunden werden. Zunächst wurde trockene Luft eingelassen und die elektromotorische Kraft bestimmt. Sodann wurde die Röhre im Wärmekasten erhitzt und während der 30 Min., die sie sich auf 210—220° befand, evakuiert. Nach dem Erkalten wurde sehr langsam Trockenluft eingelassen, worauf sowohl elektromotorische Kraft als Widerstand bestimmt wurden, welch letzterer sich als unverändert erwies. Die Daten sind folgende:

	Volt Zn / Ag′
Zu Beginn	0,632
Sofort nach Abkühlen	0,420
80 Min. nach Abkühlen	0,306
16½ Stunden nach Abkühlen	0,155
Nach Einlassen von Zimmerluft augenblicklich	0,644

Fast genau dieselben Resultate wurden erhalten, wenn die Röhre während des Erhitzens mehrmals ausgepumpt und mit Trockenluft gefüllt wurde. Auch beim Vorschalten eines U-Rohres, das zur Kondensation des Wasserdampfes in flüssige Luft eintauchte, ergab sich keine weitere Erniedrigung der elektromotorischen Kraft. Bei diesen Versuchen ließ sich also die elektromotorische Kraft wohl beträchtlich herabdrücken

(bis auf $^1/_4$ des ursprünglichen Wertes), doch nicht zum Verschwinden bringen, wie bei direkter Anwesenheit von P_2O_5.

Nimmt man nun an, daß wenigstens bei letzteren Versuchen die Wasserhaut ganz entfernt worden ist, so läßt sich aus den experimentellen Ergebnissen noch folgendes schließen. Für die elektromotorische Kraft der Gaszelle, die bei Anwesenheit von Feuchtigkeit merklich gleich ist

$$p = M|M' + M'|W' + W|M$$

hat man nach der Behandlung zu setzen

$$p = M|M' + M'|G + G|M,$$

und da in diesem Falle p klein ist und gleich Null gesetzt werden darf, insofern zwischen den Metallen und dem Gase elektromotorische Kräfte von der Größe eines Volt auftreten, so kann man schreiben

$$M|M' = M|G + G|M'.$$

Daraus wäre zu schließen, daß die Gase Leiter erster Klasse sind und somit dem Gesetz der Spannungsreihe folgen. Einfacher hingegen ist die Annahme, daß Kontaktkräfte zwischen Metallen und Metall und Gas überhaupt nicht vorhanden sind.

§ 8. Seit dem Bekanntwerden von Zellen, die dadurch entstehen, daß man das Gas zwischen zwei Metallplatten leitend macht, hat man angenommen, daß es sich hier um dieselben elektromotorischen Kräfte handelt, welche bei den sogenannten Voltaschen Fundamentalversuchen die Wirkung herbeiführen. Vom experimentellen Standpunkt wird diese Annahme dadurch gestützt, daß die elektromotorische Kraft solcher Zellen ungefähr ebenso groß gefunden wird, als der nach einer der üblichen Methoden bestimmte Voltaeffekt. Vom theoretischen Standpunkt ist die Erklärung eine verschiedene, je nach der Theorie des Voltaeffekts, welche man zugrunde legt. Nach Voltas eigener Theorie wirkt beim Voltaeffekt die elektromotorische Kraft zwischen den Metallen, nach einer Form der sogenannten chemischen Theorie der Hauptsache nach zwischen den Metallen und den sie bedeckenden wässerigen Schichten. Nach ersterer Anschauung kommt der Ausschlag am Elektrometer durch eine Gaszelle auf folgende Weise zustande: Nimmt

Digitized by Google

die Nadel des Elektrometers bei der Berührung der beiden Metalle ihre Nullstellung ein, so entsteht ein Ausschlag, wenn sie einander durch leitend gemachtes Gas gegenüberstehen, weil die Potentiale der beiden Metalle, die bei der Berührung den Sprung M/M' aufwiesen, ausgeglichen werden. Der Ausschlag entspricht also einer Änderung der Potentialdifferenz der beiden Quadranten um M/M'. Anders nach der zweiten von de la Rive [1]) gegebenen Theorie. Danach gleicht das leitende Gas die Potentiale der Wasserschichten aus, und der Ausschlag am Elektrometer entspricht bei Weglassung der kleinen wahren Kontaktpotentialdifferenz zwischen den beiden Metallen der Summe $M/W + W'/M'$.

Die in § 7 mitgeteilten Versuche sprechen nun für letztere Theorie. Ebenfalls durch Entfernung der Wasserhaut hat kürzlich auch J. Brown [2]) die Richtigkeit dieser Anschauung zu zeigen versucht. Derselbe fand, daß der Voltaeffekt zwischen Zink und Kupfer nach dem Auskochen der Platten in Öl beinahe verschwunden war, daß er aber beim Liegen der Platten an der Luft wieder erschien. Auch haben die in § 7 mitgeteilten Ergebnisse kurz nach ihrer ersten Veröffentlichung [3]) eine erfreuliche Bestätigung erfahren durch den Nachweis, daß der Voltaeffekt polarisierbar ist. W. Gaede [4]) fand, daß der Voltaeffekt sich verändert erwies, wenn während einiger Minuten ein Strom zwischen einer Spitze und der einen Platte übergegangen war, und zwar wurde die dem Spitzenstrom ausgesetzte Platte anodischer, wenn der Strom von der Spitze zur Platte überging, und kathodischer, wenn der Strom entgegengesetzt floß. Auch an Gaszellen, die durch die Bestrahlung mit Radium hergestellt waren, zeigte sich Polarisation. Daß zunächst an Radiotellurzellen eine solche nicht nachgewiesen werden konnte, lag an der geringen Radioaktivität der benutzten Präparate. Erst mit den neueren, kräftigeren Präparaten ist es nun auch gelungen, solche Zellen sowohl im einen als im anderen Sinne zu polarisieren.

---

1) de la Rive, Traité d'électricité 2. p. 776. 1856.
2) J. Brown, Phil. Mag. 5. p. 591. 1903.
3) Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. zu Berlin 26. p. 850. 1904.
4) W. Gaede, Ann. d. Phys. 14. p. 641. 1904.

§ 9. Einige Versuche über das Verhalten der Gaszelle bei tiefer Temperatur seien hier noch angeführt. Nicht nur nach der de la Riveschen, sondern nach der sogenannten chemischen Theorie im allgemeinen ist zu erwarten, daß der Voltaeffekt bei genügend tiefer Temperatur beträchtlich vermindert werde. Erskine-Murray[1]) findet dies auch durch Extrapolation aus seinen Messungen bei 16—73° bestätigt. Direkte Bestimmungen des Voltaeffekts bei tiefer Temperatur hat Majorana[2]) ausgeführt. Derselbe bestimmte den Voltaeffekt zwischen zwei Platten zunächst bei Zimmertemperatur durch die Ablenkung eines auf ± 250 Volt geladenen, versilberten Quarzfadens, der zwischen ihnen herabhing, bez. wandte eine der Nullmethode II analoge Meßmethode an. Sodann wurde der ganze Apparat in einem von trockenem Wasserstoff durchströmten Glasgefäß in flüssige Luft eingebracht. Es ergab sich nun, daß Zn/Au auf $^1/_{10}$, Al/Au auf $^1/_{10}$ seines Wertes heruntergegangen war. Es war daher zu erwarten, daß auch die Gaszellen ein entsprechendes Verhalten zeigen würden. Die im folgenden mitgeteilten Versuche zeigen jedoch, daß die elektromotorische Kraft der Gaszelle bei der Temperatur der flüssigen Luft nur wenig geringer ist wie bei Zimmertemperatur. Eine Erklärung dieses unterschiedlichen Verhaltens kann nicht gegeben werden. Die Ausführung der Versuche ist folgende: In eine Glasröhre von der in Fig. 5 angegebenen Form wurde die zu untersuchende Zelle eingeschmolzen. Eine Lage Siegellack S wurde angebracht, um die Berührung der Elektroden unter sich und mit dem Glase zu verhindern. Durch die Röhre R' wurde überdies etwas Paraffin P eingebracht, um einem Nebenschluß durch Oberflächenleitung des Glases vorzubeugen. Nachdem durch R etwas Phosphorpentoxyd eingefüllt war, wurden die Röhren abgeschmolzen.

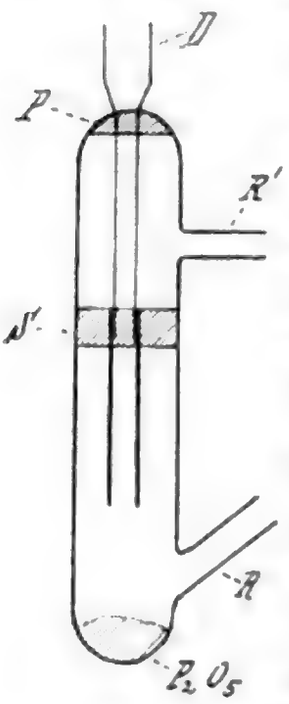


Fig. 5.

1) Erskine-Murray, Phil. Mag. **45**. p. 398. 1898.
2) Q. Majorana, Atti Accad. Linc. **9**. p. 162. 1900.

Digitized by Google

Die Einschmelzstellen waren zum Schutz gegen die Berührung mit der flüssigen Luft mit einer Mischung von Wachs und venetianischem Terpentin umgeben. Nach Messung der elektromotorischen Kraft wurde nun das Glasgefäß so weit in die flüssige Luft eingebracht, daß die beiden Stellen, wo die Platindrähte *D* an die Kupferdrähte angelötet waren, noch eintauchten. Die Ergebnisse sind folgende:

	Sek. Widerstand	Volt $\frac{Zn}{Ag'}$
Vor dem Eintauchen	44,5	0,797
4 Min. nach dem Eintauchen		0,718
13 „ „ „ „	48,0	0,721
Wieder bei Zimmertemperatur		0,796
		$\frac{Al}{Cu'}$
Vor dem Eintauchen		1,050
Sofort nach dem Eintauchen		1,031
20 Min. „ „ „		1,036
70 „ „ „ „		1,028
Wieder bei Zimmertemperatur		1,059

Bei einem weiteren Versuch wurde während 2 Stunden Wasserstoff mittels *R'* und *R* durch die Röhre geleitet. Das Gas war durch Natronkalk und Phosphorpentoxyd getrocknet. Nach dem Abschmelzen von *R* und *R'* ergab sich

(Zn oxydiert)	Volt $\frac{Zn}{Ag'}$
Vor dem Eintauchen	0,482
Sofort nach dem Eintauchen	0,391
10 Min. „ „ „	0,394
Wieder bei Zimmertemperatur	0,476

Der Widerstand der Zelle wurde auf die frühere Weise bestimmt: Aufladung von 1 Mikrof. bei -110 Volt auf $-0{,}029$ Volt.

Aus den Daten ist zu ersehen, daß bei ca. $-180°$ die elektromotorische Kraft keine beträchtliche Abnahme aufweist. Da nach der de la Riveschen Theorie die Ursache der Elektrizitätserregung in der Gaszelle dieselbe ist, wie im galvanischen Element, so wäre von diesem ein analoges Verhalten zu erwarten. Umgekehrt würde eine experimentelle Prüfung dieser Konsequenz zu einer weiteren Bestätigung der

de la Riveschen Theorie dienen können. Von der Ausführung solcher Versuche wurde aber Abstand genommen, da eine Messung der elektromotorischen Kraft nach einer der üblichen Methoden wegen des durch Gefrieren zum Nichtleiter werdenden Elektrolyten nicht ausführbar schien.

Zum Schluß sei es mir auch an dieser Stelle gestattet, Hrn. Geheimrat Warburg für die Anregung zu der vorliegenden Arbeit sowie für das stete Interesse und seinen vielfachen Rat meinen herzlichen Dank auszusprechen.

Berlin, Physik. Inst. d. Universität, Februar 1905.

(Eingegangen 8. Februar 1905.)

Digitized by Google

7. *Mikroskopische Bestimmung der Lage einer spiegelnden Fläche. Optischer Kontakt;* von *K. Prytz.*

Bei vielen physikalischen Arbeiten liegt die Aufgabe vor, die gegenseitige Lage zweier spiegelnden Flächen oder die Änderung der Lage einer einzelnen Fläche zu bestimmen. Von besonderer Bedeutung sind die beiden Fälle: bei einer Druckmessung die Höhendifferenz zweier Quecksilberflächen und bei der Messung von Dimensionen eines geschliffenen Körpers die Distanz zwischen zwei geschliffenen Flächen zu bestimmen.

Hat man mit der Einstellung auf eine Quecksilberoberfläche zu tun, ist man gewöhnlich auf das horizontale Visieren mit dem Fernrohr hingewiesen, während die Lage einer festen Fläche gewöhnlich dadurch bestimmt wird, daß man mechanischen Kontakt zwischen der Fläche und dem Ende einer Meßschraube hervorbringt.

Die Genauigkeit der Einstellung mittels des Fernrohres wird begrenzt teils dadurch, daß man einen ziemlich großen Abstand zwischen dem Fernrohr und der Quecksilberoberfläche haben muß, teils dadurch, daß gewöhnlich zwischen den beiden eine gebogene Glaswand vorhanden ist, deren Lichtbrechung nur schwierig sicher kontrolliert werden kann.

Bei der mechanischen Kontakteinstellung auf eine feste Fläche muß immer ein gewisser Druck, um die Berührung zu konstatieren, ausgeübt werden; die hierdurch veranlaßten Biegungen und Zusammendrückungen entziehen sich auch leicht der Kontrolle.

Für die Fälle, wo die genannten Schwierigkeiten sich geltend machen, habe ich die Methoden, über welche man schon disponiert, dadurch zu supplieren versucht, daß ich das Mikroskop zum Einstellen auf eine spiegelnde Fläche so verwende, daß die Achse des Mikroskops gegen die Fläche gerichtet ist. Natürlich kann dies ohne weiteres geschehen, wenn ein mikroskopisches Objekt auf der Fläche angebracht ist, und wenn man diesem Objekt die nötige Beleuchtung geben

kann. Stellt man auf scharfes Sehen des Objektes ein, ist der Abstand letzteren und damit auch der der Fläche mit einer gewissen Genauigkeit bestimmt. Da aber dieses Verfahren keine allgemeine Verwendung finden kann, habe ich es so eingerichtet, daß das Mikroskop selber das nötige Objekt in der Form eines vom Objektiv erzeugten reellen Bildes einer im Mikroskope angebrachten Lichtquelle liefert. Wenn dieses Bild in die spiegelnde Fläche fällt, hat man das, was ich *optischen Kontakt* zwischen Mikroskop und Fläche nenne. Die letztere wird ein mit dem Objektivbild zusammenfallendes Spiegelbild, welches sein Licht hinauf gegen das Mikroskop sendet, erzeugen; es ist folglich so, als ob sich ein Objekt in der Spiegelfläche befände.

Das Mikroskop wird zu diesem Zwecke so ausgerüstet (Fig. 1): In der Höhe des Fokalplans des positiven Okulars wird ein Seitenrohr angebracht, in welches ein konischer Glasstab einer klaren Glassorte, der *Lichtleiter s*, hineingeführt wird. Das innere Ende des Stabes ist kurz gebogen und nach einem mit der Achse des Stabes parallelen Plan geschliffen; in der so dargestellten, gegen das Objektiv gewandten, kleinen Fläche sind zwei feine Striche, welche um $^1/_{40}$ mm voneinander abstehen, eingeritzt. Nachdem der ganze Stab mit Ausnahme seiner breiten Endfläche versilbert worden ist, habe ich das Silber von der schmalen Endfläche abgeschliffen, doch so, daß das in den Strichen sitzende Silber dort verblieb, wodurch diese beim Gebrauche dunkel auf hellem Grunde erscheinen.

Durch die äußere Endfläche wird Licht hineingesandt. Dieses Licht wird nach wiederholten Reflexionen die innere Endfläche erreichen; davon hinaustretend geht es weiter nach dem Objektive hinab. Diese Fläche σ wird somit die Lichtquelle des Mikroskopes, wovon das Objektiv das reelle, verkleinerte Bild σ' erzeugt. Durch das Okular sieht man vorläufig nichts, wenn man von dem durch die Linsenflächen des Objektives reflektierten schwachen Lichte absieht.

Das Okular wird auf scharfes Sehen des Randes der Lichtquelle σ oder eines im Plan der letzteren ausgespannten Fadenkreuzes eingestellt. Führt man das Mikroskop so weit gegen eine spiegelnde Fläche hinab, daß das Bild σ' darin fällt, wird das vom Spiegel gegen das Objektiv reflektierte

Digitized by Google

Licht durch die Brechung im Objektive wieder in der Lichtquelle σ gesammelt; dies ist eine Folge des Umstandes, daß Bild und Gegenstand sich vertauschen lassen. Auch in diesem Falle sieht man nichts durch das Okular; das Dunkelwerden im Mikroskop gibt also an, daß optischer Kontakt vorhanden ist. Wird das Mikroskop ein wenig hinauf oder hinab gegen den Spiegel verstellt, erscheint ein Leuchten rings um den nach oben dunkeln Lichtleiter; vom Bild sieht man aber nichts.

Schon das Dunkelwerden im Mikroskop ist ein einigermaßen brauchbares Mittel zur Herstellung des optischen Kon-

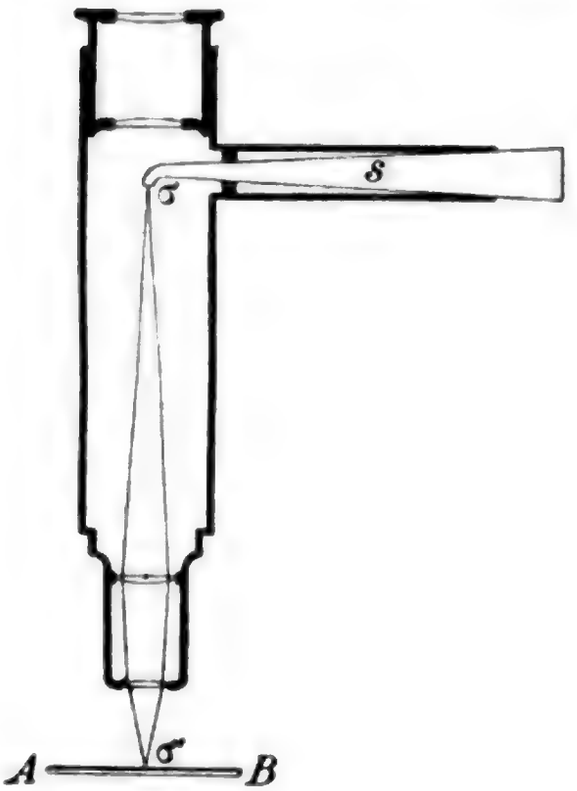


Fig. 1.

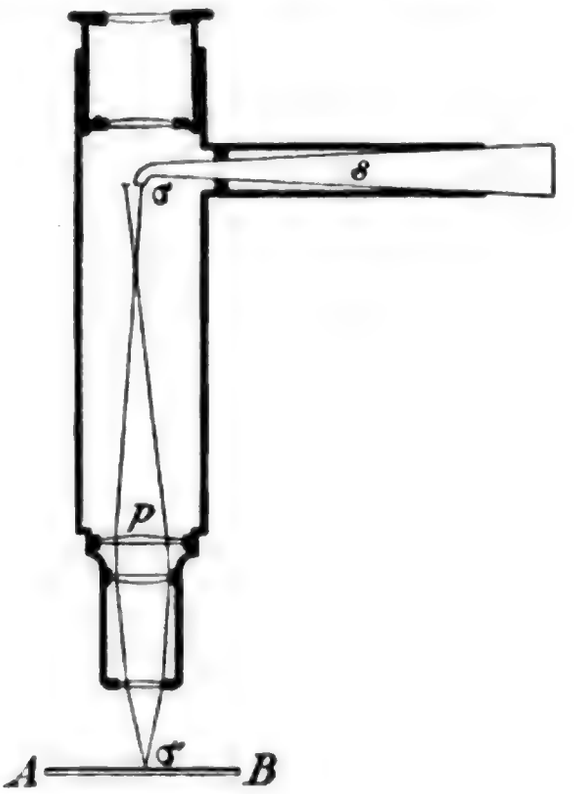


Fig. 2.

taktes; ich begnügte mich jedoch damit nicht, ich wünschte das Bild der Lichtquelle selbst zu sehen. Um dies zu erreichen befestigte ich dicht über dem Objektiv ein kleines Doppelprisma p (Fig. 2), welches so hergestellt worden ist, daß man die eine Seite einer zirkulären Glasplatte flach dachförmig mit einem Rückenwinkel von 179° 36′ geschliffen hat. Jede Hälfte bildet somit ein Prisma mit dem brechenden Winkel 12′. Das Anbringen des Prismas wird zur Folge haben, daß das Objektiv zwei einander sehr nahe liegende Bilder auf der Spiegelfläche

Digitized by Google

erwogen. Die Dauerhaftigkeit, daß das Licht, welches durch das dritte Prisma kommt, ungefähr so weit, wie das Auge reichet, weiß niemand recht, bei vier Fingern, daß auch dem roten eine Dauerhaftigkeit zukommt, ist gewiß, und ich habe es bei dem Versuche des Lichtspiels bemerkt. Wenn dieses durch drei Prismen durch das Gitter, wenn nicht, wie es die

Fig. 1.

Lichtstrahlen bilden müssen, schnell weiß, so muß, wenigstens das rote, eine Dauerhaftigkeit zu sehen sein, welches Licht es auch sei, das Licht, das die Kreide, das Quecksilberweiß, das Schwefelweiß, das Licht der weißen Blüte der Lilie, das Licht der weißen Blüte der gemeinen Lichtnelke hätten scheinen müssen, welches Licht es auch sei, das Licht, welches Sonnenlicht war, es hat, verschieden Licht.

Indem die beschriebenen Kanäle das Doppelprisma wohl einschließen, aber nicht berühren, so können sie auch nicht verschieden Gestalt haben, wie es die Dauerhaftigkeit des Lichtspiels, wenn man mit Quadrat-Augenscheiben sie zu messen versuchet, erfordert. Sie können auch nicht verschieden Größe haben, parallel, denn sonst wäre die Dauerhaftigkeit des Lichtspiels verschieden, und die Helligkeit des Lichtspiels, welches, so gleich, auf die Dauerhaftigkeit zurückwirkt. Sie sind also beinahe würfelt, daß die Vergrößerung des Objektives eines Kanals auf die Vergrößerung des Objektives des andern wirke.

Man wird das Doppelprisma durch seine achromatische Linse erretten können, welche nach einem Brennpunkte durch die Dauerhaftigkeit des Lichtspiels, welches durch das dritte Prisma kommt, gehet; aber durch diesen Brennpunkt weggeschafft, hat, wieder gesammelt werden. Ist, daß das Linse dem Brennpunkte, welches durch das dritte Prisma kommt, gehet, durch diese Vergrößerung, die Linse, welche durch diesen Brennpunkt gehet, Vergrößerung. Wahrscheinlich wird man

LIBRARY OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA

wird so verwendet, daß man seinen Abstand vom Spiegel so lange ändert, bis das Bild der beiden Striche möglichst scharf erscheint.

Es ist nicht notwendig, daß die Achse des Mikroskopes genau senkrecht auf der Spiegelfläche steht; wird es so aus der senkrechten Lage gedreht, daß die beiden vom Objektiv erzeugten Bilder in der Spiegelfläche verbleiben, dann wird die Lage der beiden Bilder unter dem Okular unverändert bleiben; nur wird etwas Licht, nämlich das, welches, vom Spiegel reflektiert, an dem Objektiv vorbeigeht, verloren. Bei der senkrechten Lage wird fast alles Licht nach der Reflexion wieder vom Objektiv aufgefangen. Es ist ebenfalls ohne Einfluß auf die Lage der Bilder, ob die spiegelnde Fläche gekrümmt oder eben ist. In dieser Verbindung mache ich darauf aufmerksam, daß die Objektivbilder sehr klein sind. Die Lichtquelle hat einen Durchmesser von ungefähr 1 mm, bei der von mir gewöhnlich verwendeten Vergrößerung um 20 mal wird jeder der beiden Objektivbilder ungefähr $^1/_{20}$ mm groß; der Abstand zwischen ihren Zentren wird $^1/_{10}$—$^1/_{20}$ mm groß; die Bilder der beiden Striche liegen nur um $^1/_{800}$ mm voneinander ab.

Die Genauigkeitsgrenze der Kontakteinstellung.

Das Objekt für die Einstellung des Mikroskopes ist das Spiegelbild des vom Objektiv erzeugten reellen Bildes σ' der Lichtquelle σ; da der Abstand dieses Bildes vom Objektiv, wenn der Abstand zwischen Mikroskop und Spiegel geändert wird, die doppelte Änderung erfährt, wird die Genauigkeit der Einstellung auf dem Spiegelbild doppelt so groß, als wenn man auf ein wirkliches Objekt mit demselben Mikroskop einstellte. Um die Genauigkeitsgrenze bestimmen zu können, habe ich es so eingerichtet, daß ich die mikroskopische Einstellung mittels der ungefähr zwanzigmal genaueren Einstellung mittels Lichtinterferenzen kontrollierte. Dies wurde mittels der in Fig. 4 schematisch dargestellten Anordnung ausgeführt.

Ein Planglas P ist beiderseits spiegelnd versilbert; es wird von einem Schlitten, welcher mit Hilfe der Schraube F bewegt werden kann, getragen. Auf der einen Seite der Glasplatte P ist das Mikroskop mit Lichtleiter und Doppelprisma, auf der anderen Seite eine schwach gekrümmte Linse, welche mit der Glasplatte zusammen Newtonsche

Digitized by Google

Interferenzringe bildet, angebracht. Mikroskop und Linse sind beide an der Unterlage des Schlittens befestigt.

Die Linse ist auf der gegen P gewandten Seite durchsichtig versilbert, ebenso das schräg gestellte Planglas M. Als Lichtquelle für die Interferenz diente eine von Siedentopf konstruierte Quecksilberbogenlampe von Zeiss[1]); sie liefert ein außerordentlich kräftiges, ziemlich konstantes Licht bei einer Stromstärke von 9 Amp. Nachdem das Licht mittels der Linse l_1 parallel gegen M gerichtet worden ist, wird es

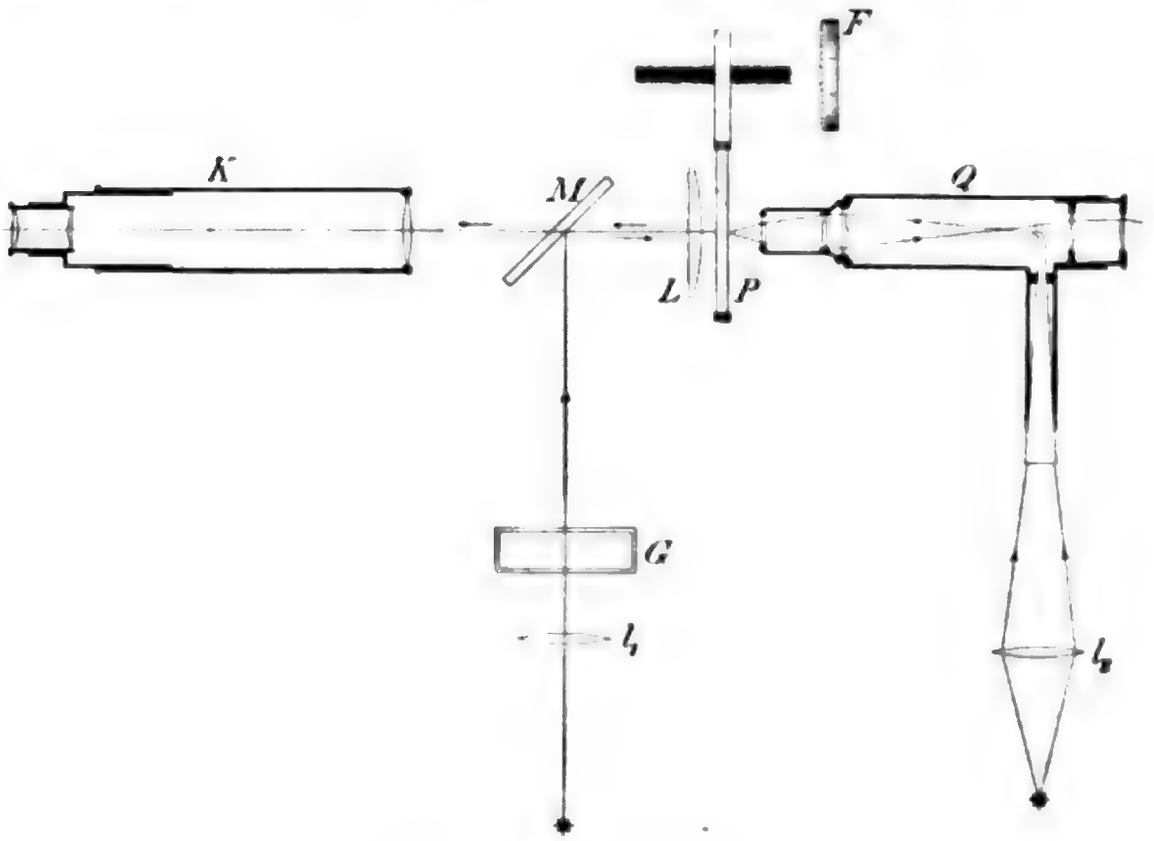


Fig. 4.

gegen die Interferenzgläser hin reflektiert; hiervon gehen die interferierenden Lichtstrahlen zurück nach M und durch diese Platte nach dem Fernrohr K, wo die Interferenzstreifen beobachtet werden.

Von den beiden Beobachtern, welche den Apparat bedienen, stellt der eine die Glasplatte P auf optischen Kontakt mit dem Mikroskop ein, während der andere die Lage des Interferenzbildes gegen das Fadenkreuz des Fernrohres

1) H. Siedentopf, Zeitschr. f. Instrumentenk. **24.** p. 22. 1904.

Digitized by Google

notiert. Hiernach wird die Glasplatte *P* außer Kontakt gebracht, um gleich nachher wieder eingestellt zu werden, und nach der neuen Einstellung wird die Lage des Interferenzbildes wieder notiert. Dies wird so lange wiederholt, als es die Ermüdung des Auges zuläßt. Aus den Unterschieden in der Lage des Interferenzbildes bei den verschiedenen Einstellungen wird der mittlere Fehler bei der Kontakteinstellung berechnet.

Das Licht der Quecksilberbogenlampe geht durch das Glasgefäß *G*, welches eine schwache Lösung von Kaliumbichromat, die das blaue Quecksilberlicht absorbiert, enthält. Das interferierende Licht enthält somit das gelbe und grüne Quecksilberlicht, welches ein prachtvolles Interferenzbild erzeugt. Zwischen den mit Rücksicht auf Lichtstärke vorherrschenden grünen Ringen sieht man in wechselnder Reihenfolge Gruppen von schwarzen und gelben Zwischenräumen, welche nach einer verwickelten Periode variieren, weil das gelbe Licht zwei Wellenlängen enthält. Die Anwesenheit der gelben Ringe macht es möglich, feste Anhaltspunkte im Interferenzbilde zu finden, indem man immer mittels einer geringen Verschiebung der Platte *P* eine solche gegenseitige Lage der gelben und grünen Streifen im Gesichtsfeld des Fernrohres hervorschaffen kann, daß man irgend einen der Streifen nach einer Verschiebung des Bildes sicher wieder erkennen kann, wenn man voraussetzen darf, daß die Verschiebung nur wenige Streifen beträgt. Als spezielle Versuche die Zulässigkeit dieser Voraussetzung in meiner Untersuchung bewiesen hatten, wurde dadurch der Vorteil gewonnen, daß der Beobachter beim Fernrohr nicht die vorbeipassierenden Streifen zu zählen brauchte, wenn sein Mitarbeiter die Platte *P* außer Kontakt brachte, oder wenn er sie wieder einstellte. Der letztere konnte daher die Platte mit der zur Einstellung am besten geeigneten Geschwindigkeit bewegen, ungeachtet, daß die Streifen dadurch so schnell passierten, daß sie unmöglich gezählt werden konnten.

Nach jeder Einstellung auf den optischen Kontakt wurde notiert die Anzahl grüner Streifen zwischen einem der beiden Fäden im Fernrohr und der Mitte des Nullstreifens, d. h. des Streifens, welcher als Merkstreifen dient.

Der Lichtleiter des Mikroskopes wurde mittels einer $^1/_2$

Digitized by Google

bis 1 m entfernten Glühlampe, wovon die Linse l_2 ein reelles Bild auf der Endfläche des Leiters erzeugt, beleuchtet. Der Apparat war gegen die Wärmestrahlung der Lampe geschützt.

Aus den in einer Beobachtungsreihe gefundenen verschiedenen Lagen des Nullstreifens zum Faden wurde die mittlere Lage dieses Streifens berechnet. Die Abweichungen davon in den einzelnen Beobachtungen wurden als Beobachtungsfehler bei den zugehörigen Kontakteinstellungen angesehen, und daraus wurde der mittlere Fehler, vorläufig im Abstand zwischen zwei grünen Streifen als Einheit, berechnet.

Im Mikroskop wurde in allen Versuchen das positive Kompensationsokular Nr. 8 von Zeiss (Vergrößerung = 8) verwendet. Als Objektiv diente in den meisten Versuchen (sieben Reihen) Zeiss' Achromat B, für welches die Äquivalentbrennweite auf 12 mm, der freie Objektabstand auf 3 mm und die Vergrößerung auf 20 angegeben ist. Zwei Versuchsreihen wurden mit einem Trockenapochromat, Vergrößerung 63, von Zeiss ausgeführt.

In den nachstehenden Tab. I u. II bedeutet a die beobachtete Anzahl von grünen Streifen zwischen der Mitte des Nullstreifens und dem Faden, b bedeutet den Abstand des Nullstreifens von seiner mittleren Lage und somit den Beobachtungsfehler bei der Einstellung; die laufende Nummer der Beobachtungsreihe ist oberhalb gegeben. Unterhalb ist der aus den Werten von b berechnete mittlere Fehler aufgeführt. Unterhalb der Tabelle ist der aus sämtlichen Werten von b, diese als *eine* Reihe von Fehlerwerten zusammen genommen, berechnete mittlere Fehler aufgeführt.

Daß das Interferenzbild 1 Streifendistanz von der dem genauen Kontakt entsprechenden Lage abweicht, gibt an, daß die Platte P um $^1/_2$ Wellenlänge des Lichtes, welches die Streifen bilden, von dem richtigen Abstand verstellt ist. Da der mittlere Fehler bei der Objektivvergrößerung 20, Gesamtvergrößerung 160, gleich 2,1 Streifenabständen gefunden ist, wird der Fehler gleich 1,05 Wellenlänge; da diese Größe für das grüne Quecksilberlicht gleich 0,546 μ ist, so ist das Resultat der Untersuchung, daß man unter den gegebenen Verhältnissen *auf optischen Kontakt mit einer Genauigkeit einstellen kann, welche einem mittleren Fehler gleich 0,57 μ entspricht.*

Digitized by Google

Tabelle I.

Objektivvergrößerung = 20, Okularvergrößerung = 8.

1		2		3		4		5		6		7	
a	*b*	*a*	*b*	*a*	*b*	*a*	*b*	*a*	*b*	*a*	*b*	*a*	*b*
0	+3,4	−1	+1.4	−3	−2,0	+4	+2,9	+3	+2,1	0	−1,2	0	−1,2
−6	−2,6	0	+2,4	+1	+2,0	+3	+1,9	−1	−1,9	+3	+1,8	+1	−0,2
−4	−0,6	−6	−3,6	−1	0,0	+2	+0,9	+1	+0.1	0	−1,2	+6	+4,8
−3	+0,4	+1	+3,4	−1	0,0	0	−1,1	−1	−1,9	+2	+0,8	−2	−3,2
−4	−0,6	−5	−2,6	+2	+3,0	+1	−0,1	+2	+1,1			+3	+1,8
		0	+2,4	+3	+4,0	+2	+0,9	+1	+0,1			+1	−0,2
		−6	−3,6	−3	−2,0	0	−1,1	+4	+3,1			0	−1,2
				0	+1,0	+1	−0,1	+3	+2,1			−1	−2,2
				−4	−3,0	0	−1,1	−4	−4,9			0	−1,2
				−1	0,0	+3	+1,9					+4	+2,8
				0	+1,0	−2	−3,1						
				−1	0,0	0	−1,1						
				−2	−1,0	+1	−0,1						
				−3	−2,0	+1	−0,1						
				−3	−2,0	0	−1,1						
Mittl. Fehler	2,2	3,1		2,0		1,5		2,5		1,5		2,4	

Der aus sämtlichen 65 Werten für *b* berechnete mittlere Fehler ist gleich 2,1 Streifendistanzen.

Tabelle II.

Objektivvergrößerung = 63, Okularvergrößerung = 8.

1		2	
a	*b*	*a*	*b*
+1,0	−1,1	−1,0	−0,3
+4,0	+1,9	−1,5	−0,8
+2,5	+0,4	−2,0	−1,3
+5,0	+2,9	0	+0,7
+1,5	−0,6	−2,5	−1,8
+2,5	+0,4	−1,2	−0,5
−1,5	−3,6	+1,5	+2,2
+2,0	−0,1	+2,0	+2,7
−0,5	−2,6	−2,0	−1,3
+4,5	+2.4		
Mittl. Fehler 2,1		1,6	

Der aus sämtlichen 19 Werten für *b* berechnete mittlere Fehler ist gleich 1,8 Streifendistanzen.

Digitized by Google

An die in den beiden Tabellen mitgeteilten Zahlenwerte mag ich die folgenden Bemerkungen knüpfen. Zur Führung des Planglases P verwendete ich einen älteren Schlittenapparat mit vorzüglicher Steuerung für den Schlitten, aber mit großem toten Gange; ich konnte daher nicht das gewöhnliche Mittel zur Erleichterung der scharfen Einstellung auf ein Objekt, welches darin besteht, daß man schnell zwischen zu großen und zu kleinen Abständen wechselt, verwenden. Die Einstellungsbedingungen waren daher ungünstiger als die, welche man bei den meisten Verwendungen der Methode erwarten darf. Was die beiden Striche in der Lichtquelle σ (Fig. 1) betrifft, wird es nach meinen Erfahrungen vorzuziehen sein, sie verhältnismäßig breit zu haben, aber mit kleinerem Zwischenraum als $^1/_{40}$ mm, so daß die Scharfeinstellung vom deutlichen Hervortreten des hellen Zwischenraumes bedingt wird. Eines Mißverständnisses zufolge wurden in den Versuchen mit der Vergrößerung 20 die Zahlen a in der Tab. I, welche die Lage des Interferenzbildes angeben, nur in ganzen Zahlen notiert, obschon die Einstellungsgenauigkeit wohl die Mitnahme einer Dezimalziffer hätte motivieren können; hierdurch dürfte der mittlere Fehler etwas zu groß gefunden worden sein.

Mit dem stärkeren Objektiv, Vergrößerung 63, konnten die beiden Striche nicht deutlich gesehen werden, wahrscheinlich infolge der Unvollkommenheit der Prismenbilder; dagegen bekam man ein scharfes Bild eines vor der Lichtquelle σ ausgespannten, ziemlich dicken Kokonfadens; dies deutet darauf hin, daß die Bilder der Striche unsichtbar werden, weil das Prisma ihre Breite vermindert, wenn sie senkrecht auf der brechenden Kante stehen. Es scheint, daß beim Gebrauch des stärkeren Objektives nicht viel in bezug auf Genauigkeit gewonnen wird; die Einstellung wird doch dadurch erleichtert, daß das Bild des Fadens ziemlich plötzlich hervortritt bez. verschwindet, wenn man die Platte P hin und wieder verschiebt. Der Objektabstand ist für dieses Objektiv auf 0,2 mm angegeben.

Die Verwendungen der Methode.

Mein Augenmerk bei der Ausbildung der Methode war in erster Reihe ihre Verwendung zur Bestimmung oder zur

Digitized by Google

Einstellung der Höhe einer Quecksilberoberfläche bei Druckmessungen. Da die Genauigkeit 20—30 mal so groß ist als bei der Verwendung des Fernrohres, wird man mit dem Mikroskop rücksichtlich der Untersuchung von gasförmigen Körpern in stark verdünntem Zustande oder von kleinen Druckänderungen in Gasen gewöhnlicher Dichte beträchtlich weiter als bisher reichen können. Außer der Erreichung der größeren Genauigkeit hat man hier noch den Vorteil, bedeutend günstigere Bedingungen für die Herstellung einer konstanten Temperatur im Quecksilber und im Gase zu haben. Bei der Beobachtung mittels des Fernrohres muß der Raum oberhalb des Quecksilbers für das Durchsehen zugänglich sein; dadurch wird man gehindert, das zuverlässigste Mittel zur Herstellung einer konstanten und bekannten Temperatur, nämlich die Umgebung mittels Eises, zu verwenden. Mit dem Mikroskop hat man nicht diesen Übelstand, weil es selber das bei der Einstellung nötige Licht liefert. Man wird auf diesem Wege dem Gasthermometer eine ausgedehntere Verwendung geben können, teils weil das Instrument empfindlicher wird, teils weil man eine sichere Bestimmung der Temperatur im schädlichen Raum erhalten kann, wenn man das Mikroskop zur Einstellung der Quecksilberoberfläche in diesem Raume verwendet; die sonst verwendete gläserne oder metallene Spitze wird dann durch die Spitze des aus dem Objektiv austretenden Lichtkegels ersetzt.

Man wird zwei gegeneinander gerichtete Mikroskope in gegenseitigen optischen Kontakt bringen können, so daß man in dem einen Mikroskop das Objektivbild der Lichtquelle des anderen scharf sieht. Ist das eine der beiden Mikroskope mittels Mikrometerschraube verschiebbar, so wird man die Dicke eines zwischenliegenden Körpers, ohne auf denselben Druck auszuüben, messen können. Auf diesem Wege wird man z. B. die Dicke eines Flüssigkeitsstrahles oder eines Tropfens mit einer Genauigkeit von μ bestimmen können.

Kopenhagen, Februar 1905.

(Eingegangen 13. Februar 1905.)

8. *Die Wirkung eines unendlich langen Metallzylinders auf Hertzsche Wellen;* *von W. Seitz.*

Bei der großen praktischen Bedeutung, welche die elektrischen Wellen durch die Telegraphie ohne Draht erlangt haben, dürfte es nicht nur von theoretischem Interesse sein, die Störungen, welche metallische Körper in Beziehung auf die Ausbreitung der Wellen hervorbringen, zu studieren. Abgesehen von der Reflexion an Metallwänden wurde bis jetzt nur die Wirkung einer metallischen Kugel [1]) berechnet.

Im folgenden soll nun untersucht werden, wie ebene elektrische Wellen in der Umgebung eines unendlich langen leitenden Zylinders, dessen Achse senkrecht zur Fortpflanzungsrichtung der Welle liegt, verändert sind. Freilich weichen die hier zugrunde liegenden Bedingungen von den in Wirklichkeit vorkommenden Verhältnissen, wo man es stets mit endlichen Leitern zu tun hat, und wo die Wirkung des Empfängers nicht zu vernachlässigen ist, erheblich ab. Aber man darf vermutlich doch aus den Resultaten der folgenden Rechnungen einige Schlüsse auch auf die unter realen Versuchsbedingungen vorkommenden Störungen ziehen.

In der nun allgemein gebräuchlichen Bezeichnungsweise lauten die Maxwellschen Gleichungen

$$\frac{\varepsilon}{c}\frac{\partial \mathfrak{E}}{\partial t} + \frac{4\pi\sigma}{c}\mathfrak{E} = -\operatorname{rot}\mathfrak{H} \quad \text{und} \quad \frac{\mu}{c}\frac{\partial \mathfrak{H}}{\partial t} = \operatorname{rot}\mathfrak{E}.$$

(Es bedeutet $\mathfrak{E}$ die elektrische (statisch gemessene), $\mathfrak{H}$ die magnetische Kraft, ε und μ die Dielektrizitäts- bez. Magnetisierungskonstante, c die Lichtgeschwindigkeit und σ die elektrostatisch gemessene Leitfähigkeit.)

Zur Lösung unseres Problems müssen wir Polarkoordinaten anwenden, und zwar soll die z-Achse mit dem unendlich langen Drahte zusammenfallen, r sei der Abstand des

1) J. J. Thomson, Recent researches in electricity and Magnetisme. 1893.

Digitized by Google

gegebenen Punktes von der Drahtachse, φ der Winkel, welchen r mit der positiven x-Achse bildet, wobei φ in der Richtung der positiven Rotation wächst.

Die Komponenten von $\mathfrak{E}$ nach diesen Koordinaten sind $\mathfrak{E}_z$, $\mathfrak{E}_r$ und $\mathfrak{E}_\varphi$, und die von $\mathfrak{H}$ sind $\mathfrak{H}_z$, $\mathfrak{H}_r$ und $\mathfrak{H}_\varphi$.

Die Maxwellschen Gleichungen, auf Polarkoordinaten transformiert, lauten dann[1]):

$$\frac{\varepsilon}{c}\frac{\partial \mathfrak{E}_z}{\partial t} + \frac{4\pi\sigma}{c}\mathfrak{E}_z = \frac{1}{r}\frac{\partial r \mathfrak{H}_\varphi}{\partial r} - \frac{1}{r}\frac{\partial \mathfrak{H}_r}{\partial \varphi},$$

$$\frac{\varepsilon}{c}\frac{\partial \mathfrak{E}_r}{\partial t} + \frac{4\pi\sigma}{c}\mathfrak{E}_r = \frac{1}{r}\frac{\partial \mathfrak{H}_z}{\partial \varphi} - \frac{\partial \mathfrak{H}_\varphi}{\partial z},$$

$$\frac{\varepsilon}{c}\frac{\partial \mathfrak{E}_\varphi}{\partial t} + \frac{4\pi\sigma}{c}\mathfrak{E}_\varphi = \frac{\partial \mathfrak{H}_r}{\partial z} - \frac{\partial \mathfrak{H}_z}{\partial r},$$

$$\frac{\mu}{c}\frac{\partial \mathfrak{H}_z}{\partial t} = -\frac{1}{r}\frac{\partial r \mathfrak{E}_\varphi}{\partial r} + \frac{1}{r}\frac{\partial \mathfrak{E}_r}{\partial \varphi},$$

$$\frac{\mu}{\varepsilon}\frac{\partial \mathfrak{H}_r}{\partial t} = -\frac{1}{r}\frac{\partial \mathfrak{E}_z}{\partial \varphi} + \frac{\partial \mathfrak{E}_\varphi}{\partial z},$$

$$\frac{\mu}{c}\frac{\partial \mathfrak{H}_\varphi}{\partial t} = -\frac{\partial \mathfrak{E}_r}{\partial z} + \frac{\partial \mathfrak{E}_z}{\partial r}.$$

I. Kapitel.

Für den Fall ebener Wellen, deren elektrische Kraft parallel dem Drahte, also in der z-Richtung verläuft, vereinfachen sich diese Gleichungen ganz erheblich. Offenbar wird $\mathfrak{E}$ und $\mathfrak{H}$ unabhängig von z sein, es verschwinden also alle Differentialquotienten $\partial/\partial z$. In der ursprünglichen ebenen Welle war $\mathfrak{E}_r$ und $\mathfrak{E}_\varphi = 0$, und hieran kann die Anwesenheit des Drahtes nichts ändern; also auch diese Größen verschwinden, und demnach ebenfalls $\mathfrak{H}_z$. Da $\mathfrak{E}$ und $\mathfrak{H}$ der Zeit nach rein periodisch sind, so muß, falls der Differentialquotient einer Funktion $\partial/\partial t = 0$ ist, dies ebenfalls von der Funktion selbst gelten.

Die Gleichungen (2), (3), (4) werden identisch gleich Null, und es bleibt bestehen:

$$\text{(I)} \qquad \frac{\varepsilon}{c}\frac{\partial \mathfrak{E}_z}{\partial t} + \frac{4\pi\sigma}{c}\mathfrak{E}_z = \frac{1}{r}\frac{\partial r \mathfrak{H}_\varphi}{\partial r} - \frac{1}{r}\frac{\partial \mathfrak{H}_r}{\partial \varphi},$$

1) A. Sommerfeld, Wied. Ann. 67. p. 237. 1899.

$$\text{(II)} \qquad \frac{\mu}{c}\frac{\partial \mathfrak{H}_r}{\partial t} = -\frac{1}{r}\frac{\partial \mathfrak{E}_z}{\partial \varphi},$$

$$\text{(III)} \qquad \frac{\mu}{c}\frac{\partial \mathfrak{H}_\varphi}{\partial t} = \frac{\partial \mathfrak{E}_z}{\partial r}.$$

Da im folgenden nur noch eine Komponente der elektrischen Kraft vorkommt, so soll an Stelle von $\mathfrak{E}_z$ einfach $\mathfrak{E}$ geschrieben werden.

Es sind folgende Grenzbedingungen zu erfüllen: Für $r = \infty$ hat man ebene Wellen, welche sich vom positiven x nach abnehmenden x fortbewegen, es muß also sein:

$$(\mathfrak{E})_{r=\infty} = M e^{i\left(nt + \frac{2\pi}{\lambda} r\cos\varphi\right)} = M e^{i\left(nt + \frac{2\pi}{\lambda} x\right)},$$

wenn man unter M die elektrische Amplitude, unter λ die Wellenlänge, unter $n/2\pi$ die Schwingungszahl versteht.

Ferner müssen an der Drahtoberfläche die Tangentialkomponenten der elektrischen wie der magnetischen Kraft aus dem äußeren Raum in das Innere des Metalles stetig übergehen; also für $r = \varrho$ (d. i. Drahtradius)

$$(\mathfrak{E})_1 = (\mathfrak{E})_2, \quad (\mathfrak{H}_\varphi)_1 = (\mathfrak{H}_\varphi)_2,$$

wobei der Index 1 sich auf den äußeren Raum, der Index 2 sich auf den Draht bezieht. Aus (III) folgt dann für $r = \varrho$

$$\frac{1}{\mu_1}\left(\frac{\partial \mathfrak{E}}{\partial r}\right)_1 = \frac{1}{\mu_2}\left(\frac{\partial \mathfrak{E}}{\partial r}\right)_2.$$

Durch Differentiation von Gleichung (II) nach φ, von Gleichung (III) nach r, und von Gleichung (I) nach t erhalten wir, indem wir $\mathfrak{H}_\varphi$ und $\mathfrak{H}_r$ eliminieren, den bekannten Ausdruck:

$$\text{(IV)} \qquad \frac{\varepsilon\mu}{c^2}\frac{\partial^2 \mathfrak{E}}{\partial t^2} + \frac{4\pi\sigma\mu}{c^2}\frac{\partial \mathfrak{E}}{\partial t} = \frac{\partial^2 \mathfrak{E}}{\partial r^2} + \frac{1}{r}\frac{\partial \mathfrak{E}}{\partial r} + \frac{1}{r^2}\frac{\partial^2 \mathfrak{E}}{\partial \varphi^2}.$$

Da $\mathfrak{E}$ in Beziehung auf die Zeit rein periodisch ist, so können wir setzen:

$$\mathfrak{E} = e^{int} u,$$

wobei u eine Funktion von r und φ ist. Ausdruck (IV) erhält dann die Form:

$$\text{(V)} \qquad \left(-\frac{\varepsilon\mu n^2}{c^2} + \frac{4\pi\sigma\mu}{c^2} in\right) u = \frac{\partial^2 u}{\partial r^2} + \frac{1}{r}\frac{\partial u}{\partial r} + \frac{1}{r^2}\frac{\partial^2 u}{\partial \varphi^2}.$$

Im äußeren Raume ist die Leitfähigkeit $\sigma = 0$, im Drahte selbst dagegen darf man die Verschiebungsströme gegenüber

Digitized by Google

den Leitungsströmen vernachlässigen, und demnach $\varepsilon \mu n^2/c^2 = 0$ setzen.[1])

Bezeichnen wir den Ausdruck in der Klammer mit $(-k^2)$ und setzen für u $Q_m \cos m\varphi$ ein, wobei m beliebige ganze Zahlen darstellt, so geht die Differentialgleichung in die bekannte Besselsche Gleichung über

$$\frac{\partial^2 Q_m}{\partial r^2} + \frac{1}{r}\frac{\partial Q_m}{\partial r} + \left(k^2 - \frac{m^2}{r^2}\right) Q_m = 0,$$

deren partikuläre Lösungen die Besselschen Funktionen erster und zweiter Art $J_m(kr)$ und $K_m(kr)$ mit dem Argument $k.r$ sind. Der Index m bedeutet, daß die Funktionen m^{ter} Ordnung sind.

Die allgemeine Lösung von (V) wäre daher:

$$\sum \left(a_m K_m(kr) + b_m J_m(kr)\right) \cos m\varphi,$$

wobei m alle ganzen Zahlen von 0 bis ∞ darstellt.

Im Außenraum ist

$$k = k_1 = \sqrt{\varepsilon\mu}\,\frac{n}{c} = \frac{2\pi}{\lambda}.$$

Im Drahte ist

$$k = k_2 = \sqrt{\frac{-4\pi\sigma\mu i n}{c^2}}.$$

Da für das Argument 0, also für $r = 0$ $K = \infty$ würde, so reduziert sich für den Innenraum das Integral auf

$$u_2 = \sum b_m J_m(k_2 r) \cos m\varphi.$$

Damit im Außenraum die Bedingung

$$u_{r=\infty} = M e^{i\frac{2\pi}{\lambda} r\cos\varphi} = M e^{i k_1 r\cos\varphi}$$

erfüllt wird, entwickeln wir $e^{i k_1 r\cos\varphi}$ nach $J_m(k_1 r)$.

Es ist[2])

$$M e^{i k_1 r\cos\varphi} = M\left(J_0(k_1 r) + 2\sum_1^\infty i^m J_m(k_1 r)\cos m\varphi\right).$$

Wir setzen also im Außenraum

$$\sum_0^\infty b_m' J_m(k_1 r) = M\left[J_0(k_1 r) + 2\sum_1^\infty i^m J_m(k_1 r)\cos(m\varphi)\right] = M e^{i k_1 r\cos\varphi},$$

1) A. Sommerfeld, Wied. Ann. **67**. p. 261. 1899.

2) E. Heine, Handb. d. Kugelf. 1. Bd. p. 82. Gleichung (14b).

dann hat u für $r=\infty$ den gewünschten Wert, da K_m für ein unendlich großes, reelles Argument verschwindet.[1])

Wir erhalten also die Lösungen:

$$\text{(VI)}\quad \begin{cases} u_1 = \sum_0^\infty a_m K_m(p_1)\cos(m\varphi) \\ \qquad\qquad + M\left[J_0(p_1) + 2\sum_1^\infty i^m J_m(p_1)\cos m\varphi \right] \\ = \sum_0^\infty a_m K_m(p_1)\cos(m\varphi) + M e^{i p_1 \cos\varphi}, \end{cases}$$

$$\text{(VII)}\quad u_2 = \sum_0^\infty b_m J_m(p_2)\cos(m\varphi)$$

(es ist für $k_1 r$ und für $k_2 r$ p_1 bez. p_2 geschrieben).

Für $r=\varrho$ ist

$$1.\ u_1 = u_2 \quad \text{und} \quad 2.\ \frac{1}{\mu_1}\frac{\partial u_1}{\partial r} = \frac{1}{\mu_2}\frac{\partial u_2}{\partial r},$$

$$\text{oder} \quad \frac{k_1}{\mu_1}\frac{\partial u_1}{\partial p_1} = \frac{k_2}{\mu_2}\frac{\partial u_2}{\partial p_2}.$$

Wenn die Funktionen u_1 und u_2 untereinander gleich sind, so müssen die einzelnen zu gleichem $\cos(m)\varphi$ gehörigen Koeffizienten paarweise einander gleich sein. Dasselbe gilt in bezug auf Bedingung 2 von den Differentialquotienten.

Die beiden Bedingungsgleichungen lösen sich also in folgende zwei Reihen von Gleichungen auf:

$$\text{(VIII)}\quad \begin{cases} a_0 K_0(p_1) + M J_0(p_1) = b_0 J_0(p_2), \\ a_1 K_1(p_1) + M 2i J_1(p_1) = b_1 J_1(p_2), \\ a_2 K_2(p_1) - M 2 \ J_2(p_1) = b_2 J_2(p_2); \\ \vdots \\ \frac{a_0 k_1}{\mu_1} K_0'(p_1) + M \ \frac{k_1}{\mu_1} J_0'(p_1) = \frac{b_0 k_2}{\mu_2} J_0'(p_2), \\ \frac{a_1 k_1}{\mu_1} K_1'(p_1) + M 2 \frac{i k_1}{\mu_1} J_1'(p_1) = \frac{b_1 k_2}{\mu_2} J_1'(p_2), \\ \frac{a_2 k_1}{\mu_1} K_2'(p_1) - M 2 \frac{k_1}{\mu_1} J_2'(p_1) = \frac{b_2 k_2}{\mu_2} J_2'(p_2). \\ \vdots \end{cases}$$

Hieraus können die Konstanten a_0, a_1, a_2 etc. berechnet werden; nämlich:

1) A. Sommerfeld, Wied. Ann. 67. p. 248. 1899.

Digitized by Google

$$\text{(IX)}\quad \begin{cases} a_0 = M \dfrac{J_0(x_1)\,\dfrac{1}{\mu_2}\,\dfrac{J_0'(x_2)}{J_0(x_2)} - \dfrac{k_1}{k_2}\,\dfrac{1}{\mu_1}\,J_0'(x_1)}{\dfrac{k_1}{k_2}\,\dfrac{1}{\mu_1}\,K_0'(x_1) - \dfrac{1}{\mu_2}\,\dfrac{J_0'(x_2)}{J_0(x_2)}\,K_0(x_1)}, \\ a_1 = 2\,i\,M \dfrac{J_1(x_1)\,\dfrac{1}{\mu_2}\,\dfrac{J_1'(x_2)}{J_1(x_2)} - \dfrac{k_1}{k_2}\,\dfrac{1}{\mu_1}\,J_1'(x_1)}{\dfrac{k_1}{k_2}\,\dfrac{1}{\mu_1}\,K_1'(x_1) - \dfrac{1}{\mu_2}\,\dfrac{J_1'(x_2)}{J_1(x_2)}\,K_1(x_1)}, \\ a_2 = -2\,M \dfrac{J_2(x_1)\,\dfrac{1}{\mu_2}\,\dfrac{J_2'(x_2)}{J_2(x_2)} - \dfrac{k_1}{k_2}\,\dfrac{1}{\mu_1}\,J_2'(x_1)}{\dfrac{k_1}{k_2}\,\dfrac{1}{\mu_1}\,K_2'(x_1) - \dfrac{1}{\mu_2}\,\dfrac{J_2'(x_2)}{J_2(x_2)}\,K_2(x_1)} \text{ etc.} \end{cases}$$

Im folgenden sollen einige für das Rechnen mit Besselschen Funktionen nötige Formeln angegeben werden.

Es ist[1]):

$$\text{(X)}\quad J_m(p) = \frac{p^m}{2.4\ldots 2n}\left\{1 - \frac{p^2}{2.(2n+2)} + \frac{p^4}{2.4.(2n+2)(2n+4)}\ldots\right\}.$$

Für sehr großes Argument mit nicht verschwindendem imaginären Teil, wie dies bei p_2 der Fall ist, wird

$$\text{(XI)}\qquad \frac{J_0'(p_2)}{J_0(p_2)} = \mp i,$$

je nachdem der imaginäre Teil positiv oder negativ ist.[2])

Ferner ist[3]):

$$\text{(XII)}\quad \begin{cases} K_0(p) = J_0(p)\left(\ln\frac{2}{p} + 0{,}5772157\right) \\ \qquad\qquad - 2\left\{J_2(p) - \frac{1}{2}J_4(p) + \frac{1}{3}J_6(p)\ldots\right\}, \end{cases}$$

$$\text{(XIII)}\quad \begin{cases} K_0'(p) = J_0'(p)\left(\ln\frac{2}{p} + 0{,}5772157\right) - \frac{J_0(p)}{p} \\ \qquad\qquad - 2\left\{J_2'(p) - \frac{1}{2}J_4'(p) + \frac{1}{3}J_6'(p)\ldots\right\}. \end{cases}$$

1) E. Heine, l. c. Gleichung (14c); R. Weber, Partielle Diff.-Gleichungen 1. p. 157. Tabellen der Besselschen Funktionen erster Art finden sich bei Lommel (Besselsche Funktionen 1868), ferner noch ausführlicher bei Meissel (Abhandl. d. Berl. Akad. 1888), Tabellen der Besselschen Funktionen zweiter Art bei B. A. Smith (Mess. of mathem. 26. p. 98. 1896/97). Die letzteren Zahlen sind nach einer etwas anderen Formel berechnet als der von Heine angegebenen, können aber durch Vorzeichenwechsel und Addition von $J_0(p)(\ln 2 + 0{,}5772157)$ auf diesen Ausdruck zurückgeführt werden. Den Hinweis auf diese Tabellen, wie manchen anderen wertvollen Rat verdanke ich Hrn. Prof. W. Wien.

2) A. Sommerfeld, l. c. p. 248.

3) E. Heine, l. c. Gleichung (44f).

Zur Berechnung der Funktionen dienen auch die Formeln:

$$\text{(XIV)} \qquad \frac{\partial J_m(p)}{\partial p} = J_m'(p) = \frac{m}{p} J_m(p) - J_{m+1}(p),$$

$$\text{(XV)} \qquad 2m \cdot J_m(p) = p\left(J_{m-1}(p) + J_{m+1}(p)\right),$$

sowie

$$\text{(XVI)} \qquad K_m'(p) = \frac{m}{p} K_m(p) - K_{m+1}(p),$$

$$\text{(XVII)} \qquad 2m K_m(p) = p\left(K_{m-1}(p) + K_{m+1}(p)\right).$$

Aus Formel (XII) für große Werte von p mit *negativem* imaginären Teil berechnet sich mit Hilfe von (XIV) und (XV):

$$\text{(XVIII)} \quad \left\{ \begin{array}{l} \dfrac{J_0'(p)}{J_0(p)} = i, \\[2ex] \dfrac{J_1'(p)}{J_1(p)} = \dfrac{J_0(p) + \dfrac{1}{p} J_0'(p)}{-J_0'(p)} = i - \dfrac{1}{p}, \\[2ex] \dfrac{J_2'(p)}{J_2(p)} = \dfrac{\dfrac{2}{p} J_0(p) - \left(1 - \dfrac{4}{p^2}\right) J_0'(p)}{-J_0(p) - \dfrac{2}{p} J_0'(p)} \\[2ex] \qquad = \dfrac{-\dfrac{2}{p} + \left(1 - \dfrac{4}{p^2}\right) i}{+1 + \dfrac{2}{p} i} = \dfrac{\dfrac{8}{p^2} + i}{1 + \dfrac{4}{p^2}} \text{ etc.} \end{array} \right.$$

Diese Ausdrücke werden wir im folgenden zur Berechnung von a_0, a_1, a_2 gebrauchen.

Kupferdraht vom Radius 0,1 cm.

Die Leitfähigkeit

$$\frac{\sigma}{c^2} = 5{,}83 \cdot 10^{-4} \text{ abs. Einheiten.}$$

Die Schwingungszahl soll 10^9 pro Sekunde sein, also $n = 2\pi \cdot 10^9$, die Wellenlänge in Luft gleich $3 \cdot 10^{10}/10^9 = 30$ cm. Da in diesem, wie in allen übrigen Fällen der den Draht umgebende Raum mit Luft erfüllt sein soll, so wird μ_1 und $\varepsilon_1 = 1$, μ_2 ist hier ebenfalls $= 1$.

Digitized by Google

Es wird daher

$$k_1 = \frac{n}{c} = \frac{2\pi}{3} \cdot 10^{-1} = 0{,}2095,$$

$$k_2 = \sqrt{-i \cdot \frac{4\pi\sigma n}{c^2}} = (1-i)\,2\pi\sqrt{5{,}83 \cdot 10^5} = (1-i)\,4800,$$

$$a_0 = M \frac{J_0(p_1)\dfrac{J_0'(p_2)}{J_0(p_2)} - \dfrac{k_1}{k_2} J_0'(p_1)}{\dfrac{k_1}{k_2} K_0'(p_1) - \dfrac{J_0'(p_2)}{J_0(p_2)} K_0(p_1)}$$

für die Drahtoberfläche, d. i. $r = \varrho = 0{,}1$ cm ist $p_1 = 0{,}02095$, $p_2 = (1-i)\,480$. Für diesen Wert von p_2 kann man die abgekürzte Form (XVIII) benutzen:

$$\frac{J_0'(p_2)}{J_0(p_2)} = i.$$

Es ist ferner

$$\frac{k_1}{k_2} = 2{,}182 \cdot 10^{-5}(1+i), \quad J_0(p_1) = 0{,}99989, \quad J_0'(p_1) = -0{,}010474,$$
$$K_0 = 5{,}135, \quad K_0' = -47{,}79,$$

also:

$$a_0 = M \frac{0{,}99989\,i + 2{,}182 \cdot 10^{-5}(1+i)\,0{,}010474}{-2{,}182 \cdot 10^{-5}(1+i) \cdot 47{,}79 - i\,5{,}135}$$
$$= -M(0{,}19468 + 0{,}00003989\,i);$$

ferner

$$\frac{J_1'(p_2)}{J_1(p_2)} = i - \frac{1}{(1-i)\,480} = i - \frac{1+i}{960},$$
$$J_1(p_1) = 0{,}010474, \quad J_1'(p_1) = 0{,}49993,$$
$$K_1(p_1) = 47{,}29, \quad K_1'(p_1) = -2276{,}1,$$

$$a_1 = M\,2\,i \frac{0{,}010474\left(i - \dfrac{1+i}{960}\right) - 2{,}182 \cdot 10^{-5}(1+i)\,0{,}49993}{-2{,}18 \cdot 10^{-4}(1+i)\,2276{,}13 - \left(i - \dfrac{1+i}{960}\right)47{,}793}$$
$$= M(0{,}913 \cdot 10^{-6} - 0{,}000439\,i);$$

ferner

$$\frac{J_2'(p_2)}{J_2(p_2)} = \frac{\dfrac{8}{(480)^3(1-i)^3} + i}{1 - \dfrac{4}{(480)^2 \cdot 2\,i}} = i + 9{,}1 \cdot 10^{-6},$$

$$J_2(p_1) = 0{,}00005461, \quad J_2'(p_1) = 0{,}005213,$$
$$K_2(p_1) = 4557{,}5, \quad K_2'(p_1) = -435085$$

$$a_2 = -2M \frac{0{,}00005461\,(i + 9{,}1 \cdot 10^{-6}) - 2{,}182 \cdot 10^{-5}(1+i)\,0{,}005213}{-2{,}182 \cdot 10^{-5}(1+i)\,435085 - (i + 9{,}1 \cdot 10^{-6})\,4557{,}5}$$
$$= M(2{,}38 \cdot 10^{-8} + 9{,}82 \cdot 10^{-11}\,i),$$

Digitized by Google

ferner

$$\frac{J_3'(p_2)}{J_3(p_2)} = i - \frac{1}{960},$$

$$J_3(p_1) = 0{,}00000019, \quad J_3'(p_1) = 0{,}00002721,$$

$$K_3(p_1) = 870122, \qquad K_3'(p_1) = -124596720,$$

$$a_3 = -2iM \frac{0{,}00000019\left(i - \frac{1}{960}\right) - 2{,}182 \cdot 10^{-4}(1+i)\,0{,}00002721}{-2{,}182 \cdot 10^{-4}(1+i)\,124{,}60 \cdot 10^{6} - 870121\left(i - \frac{1}{960}\right)}$$

$$= -M(0{,}272 - 43{,}6\,i) \cdot 10^{-14}.$$

Für die Oberfläche des Drahtes ist $r = 0{,}1$ cm, also $p_1 = 0{,}02095$. Für diesen Wert ist:

$$K_0(p_1) = 5{,}135,$$

$$K_1(p_1) = 47{,}793,$$

$$K_2(p_1) = 4557{,}5,$$

$$K_3(p_1) = 870122$$

und

$$\mathfrak{E} = u\,e^{int} + M e^{int + p_1 \cos\varphi},$$

für $\varphi = 0$, d. i. in der Richtung der einfallenden Wellen, da sich diese vom positiven zum negativen x bewegen

$$\mathfrak{E} = (a_0 K_0 + a_1 K_1 + a_2 K_2 + a_3 K_3 + \ldots)(\cos nt + i \sin nt) + M\left(\cos(nt + p_1) + i \sin(nt + p_1)\right).$$

Wenn wir für a $M(\alpha + i\beta)$ schreiben, so wird der reelle Teil von $\mathfrak{E}$, der allein zu berücksichtigen ist:

$$\mathfrak{E} = [\alpha_0 K_0 + \alpha_1 K_1 + \alpha_2 K_2 + \alpha_3 K_3 + \ldots + \cos p_1]\, M \cos nt + [\beta_0 K_0 + \beta_1 K_1 + \beta_2 K_2 + \beta_3 K_3 + \ldots - \sin p_1]\, M \sin nt,$$

$$= [-0{,}9997 + 4{,}36 \cdot 10^{-5} + 10{,}83 \cdot 10^{-5} - 2{,}365 \cdot 10^{-9} + \ldots + 0{,}99978]\, M \cos nt,$$

$$+ [0{,}0002044 + 0{,}02096 - 4{,}475 \cdot 10^{-7} - 3{,}79 \cdot 10^{-7} + \ldots - 0{,}02094]\, M \sin nt,$$

$$= 0;$$

Digitized by Google

für $\varphi = \pi$, d. i. hinter dem Draht:

$$\begin{aligned}
\mathfrak{E} &= [a_0 K_0 - a_1 K_1 + a_2 K_2 - a_3 K_3 + \ldots](\cos nt + i \sin nt) \\
&\quad + M[\cos(nt - p_1) + i \sin(nt - p_1)], \\
&= [\alpha_0 K_0 - \alpha_1 K_1 + \alpha_2 K_2 - \alpha_3 K_3 + \ldots + \cos p_1] M \cos nt \\
&\quad + [\beta_0 K_0 - \beta_1 K_1 + \beta_2 K_2 - \beta_3 K_3 + \ldots + \sin p_1] M \sin nt, \\
&= [0{,}9997 - 4{,}36 \cdot 10^{-5} + \ldots + 0{,}99978] M \cos nt \\
&\quad + [0{,}0002044 - 0{,}02096 - \ldots + 0{,}02094] M \sin nt, \\
&= 0;
\end{aligned}$$

für $\varphi = \pm \frac{\pi}{2}$

$$\begin{aligned}
\mathfrak{E} &= [a_0 K_0 - a_2 K_2 \ldots](\cos nt + i \sin nt) + M(\cos nt + i \sin nt), \\
&= [\alpha_0 K_0 - \alpha_2 K_2 \ldots + 1] M \cos nt + [\beta_0 K_0 - \beta_2 K_2 \ldots] \sin nt, \\
&= [0{,}9997 - 10{,}83 \cdot 10^{-5} + \ldots + 1] M \cos nt \\
&\quad + [0{,}0002044 + 4{,}475 \cdot 10^{-7} \ldots] \sin nt, \\
&= 0.
\end{aligned}$$

In der gleichen Weise sind die Werte von $\mathfrak{E}$ für größeren Abstand berechnet worden, und die Ergebnisse in der folgenden Tabelle zusammengefaßt. Die Reihen konvergieren desto schneller, je größer p, d. i. r ist; es braucht daher bald nur das erste Glied der Reihe berücksichtigt zu werden. Außerdem wurde noch die mittlere elektrische Energie der Welle für die einzelnen Punkte berechnet, da es bei experimentellen Bestimmungen gerade auf diese ankommt.

Sie ist

$$\frac{1}{T} \int_0^T \mathfrak{E}^2 \, dt = \frac{M^2}{2}(A^2 + B^2),$$

wenn wir setzen:

$$\mathfrak{E} = M(A \cos nt + B \sin nt).$$

In der letzten Rubrik der folgenden Tabelle ist die mittlere Energie in Prozenten der mittleren Energie der ursprünglichen Welle angegeben.

Tabelle 1.

r	φ	$\mathfrak{E}$	$(A^2+B^2)\cdot 100$
$r = 0{,}1$ cm ($p_1 = 0{,}02095$)	0	0	0
	π	0	0
	$\pi/2$	0	0
$r = 0{,}478$ cm ($p_1 = 0{,}1$)	0	$M\,(0{,}300\cos n\,t - 0{,}09322\sin n\,t)$	9,88 %
	π	$M\,(0{,}300\cos n\,t + 0{,}0955\sin n\,t)$	9,91
	$\pi/2$	$M\,(0{,}305\cos n\,t + 0{,}00014\sin n\,t)$	9,30
$r = 0{,}956$ cm ($p_1 = 0{,}2$)	0	$M\,(0{,}427\cos n\,t - 0{,}1960\sin n\,t)$	22
	π	$M\,(0{,}427\cos n\,t + 0{,}1960\sin n\,t)$	22
	$\pi/2$	$M\,(0{,}447\cos n\,t + 0{,}00013\sin n\,t)$	20
$r = 1{,}912$ cm ($p_1 = 0{,}4$)	0	$M\,(0{,}520\cos n\,t - 0.3880\sin n\,t)$	42
	π	$M\,(0{,}520\cos n\,t + 0{,}3882\sin n\,t)$	42
	$\pi/2$	$M\,(0{,}599\cos n\,t + 0{,}000082\sin n\,t)$	35,8
$r = 4{,}78$ cm ($p_1 = 1{,}0$)	0	$M\,(0{,}3955\cos n\,t - 0{,}8405\sin n\,t)$	86,2
	π	$M\,(0{,}3955\cos n\,t + 0{,}8405\sin n\,t)$	86,2
	$\pi/2$	$M\,(0{,}855\cos n\,t + 0{,}00003\sin n\,t)$	73,0
$r = 7{,}17$ cm ($p_1 = 1{,}5$)	0	$M\,(0{,}0717\cos n\,t - 0{,}9982\sin n\,t)$	100,01
	π	$M\,(0{,}0717\cos n\,t + 0{,}9982\sin n\,t)$	100,01
	$\pi/2$	$M\,(1{,}0019\cos n\,t)$	100,4
$r = 9{,}56$ cm ($p_1 = 2$)	0	$M\,(-0{,}311\cos n\,t - 0{,}909\sin n\,t)$	92,1
	π	$M\,(-0{,}311\cos n\,t + 0{,}909\sin n\,t)$	92,1
	$\pi/2$	$M\,1{,}106\cos n\,t$	1,222
$r = 11{,}95$ cm ($p_1 = 2{,}5$)	0	$M\,(-0{,}6377\cos n\,t - 0{,}5992\sin n\,t)$	76,4
	π	$M\,(-0{,}6377\cos n\,t + 0{,}5992\sin n\,t)$	76,4
	$\pi/2$	$M\,1{,}1631\cos n\,t$	135,5
$r = 14{,}34$ cm ($p_1 = 3$)	0	$M\,(-0{,}8161\cos n\,t - 0{,}1417\sin n\,t)$	68,5
	π	$M\,(-0{,}8161\cos n\,t + 0{,}1417\sin n\,t)$	68,5
	$\pi/2$	$M\,1{,}1738\cos n\,t$	138,0
$r = 16{,}73$ cm ($p_1 = 3{,}5$)	0	$M\,(-0{,}7935\cos n\,t + 0{,}3504\sin n\,t)$	75,2
	π	$M\,(-0{,}7935\cos n\,t - 0{,}3504\sin n\,t)$	75,2
	$\pi/2$	$M\,1{,}1432\cos n\,t$	130,5
$r = 19{,}12$ cm ($p_1 = 4$)	0	$M\,(-0{,}5674\cos n\,t + 0{,}7588\sin n\,t)$	89,7
	π	$M\,(-0{,}5674\cos n\,t - 0{,}7588\sin n\,t)$	89,7
	$\pi/2$	$M\,1{,}0813\cos n\,t$	117,5
$r = 21{,}51$ cm ($p_1 = 4{,}5$)	0	$M\,(-0{,}1954\cos n\,t + 0{,}9784\sin n\,t)$	99,4
	π	$M\,(-0{,}1954\cos n\,t - 0{,}9784\sin n\,t)$	99,4
	$\pi/2$	$M\,1{,}0125\cos n\,t$	102,5

Digitized by Google

Tabelle 1 (Fortsetzung).

r	φ	$\mathfrak{E}$	$(A^2+B^2)\cdot 100$
$r = 23{,}90$ cm ($p_1 = 5$)	0	$M\,(0{,}2296 \cos n\,t + 0{,}9591 \sin n\,t)$	97,16 %
	π	$M\,(0{,}2296 \cos n\,t - 0{,}9591 \sin n\,t)$	97,16
	$\pi/2$	$M\,0{,}9456 \cos n\,t$	89,3
$r = 26{,}29$ cm ($p_1 = 5{,}5$)	0	$M\,(0{,}6061 \cos n\,t + 0{,}7061 \sin n\,t)$	86,75
	π	$M\,(0{,}6061 \cos n\,t - 0{,}7061 \sin n\,t)$	86,75
	$\pi/2$	$M\,0{,}8978 \cos n\,t$	80,6
$r = 28{,}68$ cm ($p_1 = 6$)	0	$M\,(0{,}8379 \cos n\,t + 0{,}2807 \sin n\,t)$	78,0
	π	$M\,(0{,}8379 \cos n\,t - 0{,}2807 \sin n\,t)$	78,0
	$\pi/2$	$M\,0{,}8781 \cos n\,t$	77,0
$r = 33{,}46$ cm ($p_1 = 7$)	0	$M\,(0{,}6781 \cos n\,t - 0{,}6575 \sin n\,t)$	89,1
	π	$M\,(0{,}6781 \cos n\,t + 0{,}6575 \sin n\,t)$	89,1
	$\pi/2$	$M\,0{,}9246 \cos n\,t$	85,3
$r = 38{,}24$ cm ($p_1 = 8$)	0	$M\,(-0{,}1209 \cos n\,t - 0{,}9888 \sin n\,t)$	99,5
	π	$M\,(-0{,}1209 \cos n\,t + 0{,}9888 \sin n\,t)$	99,5
	$\pi/2$	$M\,1{,}02975 \cos n\,t$	106,0
$r = 43{,}02$ cm ($p_1 = 9$)	0	$M\,(-0{,}8147 \cos n\,t - 0{,}4115 \sin n\,t)$	83,1
	π	$M\,(-0{,}8147 \cos n\,t + 0{,}4115 \sin n\,t)$	83,1
	$\pi/2$	$M\,1{,}0967 \cos n\,t$	120,1
$r = 47{,}80$ cm ($p_1 = 10$)	0	$M\,(-0{,}7664 \cos n\,t + 0{,}5448 \sin n\,t)$	88,4
	π	$M\,(-0{,}7664 \cos n\,t - 0{,}5448 \sin n\,t)$	88,4
	$\pi/2$	$M\,1{,}0723$	115

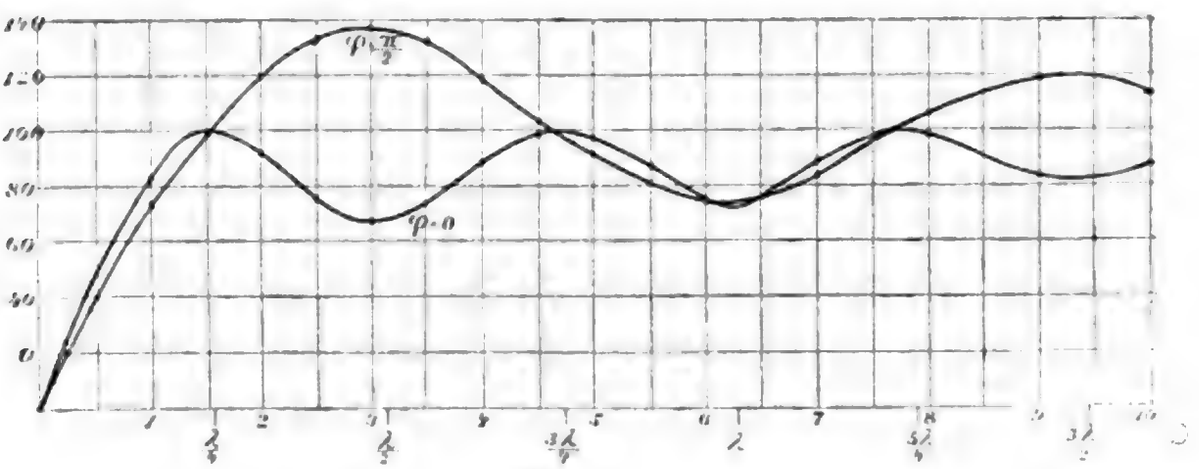


Fig. 1.

Die Energie der ursprünglichen Welle wird, wie aus der Tabelle hervorgeht, durch den Draht vor und hinter demselben, d. i. für $\varphi = 0$ und $\varphi = \pi$, in gleicher Weise ver-

Digitized by Google

ändert, falls wir von den kleinsten Werten von r absehen, in ganz anderer Weise dagegen für $\varphi = \pm \pi/2$. Der Verlauf der Energie der Wellen bei verschiedenem Abstand vom Draht ist am besten aus dem vorstehenden Kurvendiagramm (Fig. 1) zu ersehen.

Ordinate ist die Energie in Prozenten der unveränderten Welle, die Abszisse bildet p, d. i. der Abstand von der Achse, gerechnet in Wellenlängen und multipliziert mit 2π.

Platindraht vom Radius 0,0002 cm.

Es ist hier

$$\frac{\sigma}{c^2} = 6{,}90 \cdot 10^{-5} \text{ abs. Einheiten.}$$

Die Schwingungszahl *sei auch hier* 10^9, *also*

$$n = 2\pi \cdot 10^9, \quad \varepsilon_1 = \mu_1 = \mu_2 = 1,$$

also

$$k_1 = \frac{2\pi \cdot 10^9}{3 \cdot 10^{10}} = 0{,}2095,$$

$$k_2^2 = -\frac{2i(2\pi)^2 \cdot 6{,}90 \cdot 10^{-5}}{10^{-9}},$$

$$k_2 = (1 - i)\,1651.$$

An der Drahtoberfläche ist demnach:

$$p_1 = 0{,}0000419, \quad p_2 = 0{,}3302\,(1 - i).$$

Es können daher für $J_0'(p_2)/J_0(p_2)$ etc. nicht wie im vorigen Fall die abgekürzten Formeln (XVIII) in Anwendung gebracht werden, sondern es müssen die Funktionen aus den Reihen (X) berechnet werden.

Es ergibt sich

$J_0(p_2) = 0{,}99926 - 0{,}05452\,i$	$J_0(p_1) = 1,$
$J_1(p_2) = 0{,}16956 - 0{,}16056\,i$	$J_1(p_1) = 0{,}0002005,$
$J_2(p_2) = 0{,}0004953 - 0{,}00226\,i$	$J_2(p_1) = 2{,}2 \cdot 10^{-10},$
$J_0'(p_2) = -J_1(p_2)$	$J_0'(p_1) = -J_1(p_1),$
$J_1'(p_2) = 0{,}5000 + 0{,}0407\,i$	$J_1'(p_1) = 0{,}500,$
$J_2'(p_2) = 0{,}08553 - 0{,}0795\,i$	$J_2'(p_1) = 1{,}05 \cdot 10^{-5}.$

$K_0(p_1) = 11{,}35,$	$K_0'(p_1) = -K_1(p_1),$
$K_1(p_1) = 2{,}387 \cdot 10^4,$	$K_1'(p_1) = -5{,}696 \cdot 10^8,$
$K_2(p_1) = 1{,}1392 \cdot 10^9,$	$K_2'(p_1) = -5{,}45 \cdot 10^{13}.$

Digitized by Goog

Durch Einsetzen dieser Zahlenwerte in (IX) erhält man:

$$a_0 = -M\,(0{,}05303 + 0{,}041\,935\,i),$$
$$a_1 = \quad M\,(0{,}475 - 0{,}0308\,i).\,10^{-10},$$
$$a_2 = -M\,(0{,}0392 - 0{,}342\,i).\,10^{-20}.$$

Die Werte von $\mathfrak{E}$ für verschiedene r und φ wurden ebenso, wie in dem zuerst behandelten Falle berechnet und sind in folgender Tabelle zusammengestellt.

Tabelle 2.

r	φ	$\mathfrak{E}$	$A^2 + B^2$
$r = \varrho = 0{,}0002$ cm (Oberfläche) ($p_1 = 0{,}000\,041\,9$)	0	$M\,(0{,}398 \cos n\,t + 0{,}476 \sin n\,t)$	38,5 %
	π	$M\,(0{,}398 \cos n\,t + 0{,}476 \sin n\,t)$	38,5
	$\pi/2$	$M\,(0{,}398 \cos n\,t + 0{,}476 \sin n\,t)$	38,5
0,239 cm ($p_1 = 0{,}05$)	0	$M\,(0{,}7727 \cos n\,t + 0{,}1290 \sin n\,t)$	61,4
	π	$M\,(0{,}7727 \cos n\,t + 0{,}2280 \sin n\,t)$	64,9
	$\pi/2$	$M\,(0{,}7740 \cos n\,t + 0{,}1785 \sin n\,t)$	63,0
0,478 cm ($p_1 = 0{,}1$)	0	$M\,(0{,}806 \cos n\,t + 0{,}049 \sin n\,t)$	65
	π	$M\,(0{,}806 \cos n\,t + 0{,}249 \sin n\,t)$	71
	$\pi/2$	$M\,(0{,}811 \cos n\,t + 0{,}149 \sin n\,t)$	68
0,956 cm ($p_1 = 0{,}2$)	0	$M\,(0{,}8295 \cos n\,t - 0{,}080 \sin n\,t)$	69
	π	$M\,(0{,}8295 \cos n\,t + 0{,}318 \sin n\,t)$	78,8
	$\pi/2$	$M\,(0{,}8494 \cos n\,t + 0{,}119 \sin n\,t)$	73,4
1,912 cm ($p_1 = 0{,}4$)	0	$M\,(0{,}8120 \cos n\,t - 0{,}3026 \sin n\,t)$	75
	π	$M\,(0{,}8120 \cos n\,t + 0{,}4754 \sin n\,t)$	89
	$\pi/2$	$M\,(0{,}8909 \cos n\,t + 0{,}0905 \sin n\,t)$	80
4,78 cm ($p_1 = 1{,}0$)	0	$M\,(0{,}5010 \cos n\,t - 0{,}8102 \sin n\,t)$	90,7
	π	$M\,(0{,}5010 \cos n\,t + 0{,}8726 \sin n\,t)$	101,1
	$\pi/2$	$M\,(0{,}9605 \cos n\,t + 0{,}0312 \sin n\,t)$	92,3
7,17 cm ($p_1 = 1{,}5$)	0	$M\,(0{,}07027 \cos n\,t - 0{,}9980 \sin n\,t)$	100
	π	$M\,(0{,}0049 \cos n\,t + 0{,}9972 \sin n\,t)$	99,9
	$\pi/2$	$M\,(1{,}0005 \cos n\,t - 0{,}0004 \sin n\,t)$	100,1
9,56 cm ($p_1 = 2$)	0	$M\,(-0{,}3880 \cos n\,t - 0{,}9317 \sin n\,t)$	101,8
	π	$M\,(-0{,}3880 \cos n\,t + 0{,}8861 \sin n\,t)$	93,4
	$\pi/2$	$M\,(1{,}0289 \cos n\,t - 0{,}0228 \sin n\,t)$	106
11,95 cm ($p_1 = 2{,}5$)	0	$M\,(-0{,}7564 \cos n\,t - 0{,}6341 \sin n\,t)$	97,2
	π	$M\,(-0{,}7564 \cos n\,t + 0{,}5639 \sin n\,t)$	88,7
	$\pi/2$	$M\,(1{,}0444 \cos n\,t - 0{,}0351 \sin n\,t)$	109

Tabelle 2 (Fortsetzung).

r	φ	$\mathfrak{E}$	$A^2 + B^2$
14,34 cm ($p_1 = 3$)	0	$M(-0{,}9426 \cos nt - 0{,}1791 \sin nt)$	92,0 %
	π	$M(-0{,}9426 \cos nt + 0{,}1043 \sin nt)$	90,0
	$\pi/2$	$M(1{,}0473 \cos nt - 0{,}0374 \sin nt)$	109,6
16,73 cm ($p_1 = 3{,}5$)	0	$M(-0{,}8977 \cos nt + 0{,}3194 \sin nt)$	90,7
	π	$M(-0{,}8977 \cos nt - 0{,}381 \sin nt)$	95,0
	$\pi/2$	$M(1{,}0390 \cos nt - 0{,}0308 \sin nt)$	108
19,12 cm ($p_1 = 4$)	0	$M(-0{,}6288 \cos nt + 0{,}7373 \sin nt)$	93,8
	π	$M(-0{,}6288 \cos nt - 0{,}7797 \sin nt)$	100,2
	$\pi/2$	$M(1{,}0229 \cos nt - 0{,}02115 \sin nt)$	104,5
21,51 cm ($p_1 = 4{,}5$)	0	$M(-0{,}2045 \cos nt + 0{,}9754 \sin nt)$	99,2
	π	$M(-0{,}2045 \cos nt - 0{,}9808 \sin nt)$	100,2
	$\pi/2$	$M(1{,}00339 \cos nt - 0{,}00268 \sin nt)$	100,8
23,90 cm ($p_1 = 5$)	0	$M(0{,}2692 \cos nt + 0{,}9705 \sin nt)$	101,2
	π	$M(0{,}2692 \cos nt - 0{,}9471 \sin nt)$	96,7
	$\pi/2$	$M(0{,}9852 \cos nt + 0{,}0117 \sin nt)$	97,0
26,29 cm ($p_1 = 5{,}5$)	0	$M(0{,}6804 \cos nt + 0{,}7279 \sin nt)$	99,2
	π	$M(0{,}6804 \cos nt - 0{,}6839 \sin nt)$	92,9
	$\pi/2$	$M(0{,}9721 \cos nt + 0{,}0220 \sin nt)$	94,5
28,68 cm ($p_1 = 6$)	0	$M(0{,}9266 \cos nt + 0{,}3069 \sin nt)$	95,3
	π	$M(0{,}9266 \cos nt - 0{,}2544 \sin nt)$	92,4
	$\pi/2$	$M(0{,}9668 \cos nt + 0{,}02625 \sin nt)$	93,3

Die Energie der Welle für verschiedene Werte von p_1 und für $\varphi = 0$, π und $\pi/2$ ist ebenso wie im ersten Falle durch das folgende Kurvendiagramm (Fig. 2) dargestellt.

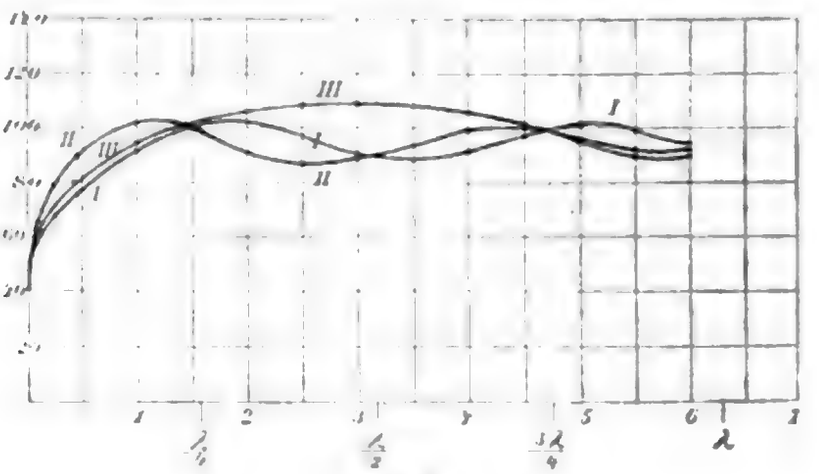


Fig. 2.

Digitized by Google

Während im ersten Falle, d. i. bei dem Kupferdraht, auf der Oberfläche des Metalles $\mathfrak{E}$ nahezu gleich Null war, kommt hier der elektrischen Kraft auch an dieser Stelle noch ein endlicher Wert zu. Demnach muß auch eine endliche Energiemenge vom Platindraht absorbiert werden.

Man kann diese mittels des Poyntingschen Satzes berechnen. Nach diesem ist der Energiefluß durch die Oberfläche eines Drahtstückes vom Radius ϱ und der Länge eines Zentimeters:

$$\mathsf{E} = \frac{\varrho\, c}{4\pi} \int_0^{2\pi} \mathfrak{E}_z \mathfrak{H}_\varphi \, d\varphi \,.$$

$\mathfrak{E}_z$ ist nach obiger Tabelle an der Oberfläche des Platindrahtes von φ unabhängig. Dasselbe gilt von $\mathfrak{H}_\varphi$; denn nach (III):

$$\frac{1}{c}\frac{\partial \mathfrak{H}_\varphi}{\partial t} = \frac{\partial \mathfrak{E}_z}{\partial \varrho} = k_1 \left(a_0 K_0'(p_1) + a_1 K_1'(p_1)\cos\varphi + \ldots + M i \cos\varphi\, e^{i p_1 \cos\varphi}\right) e^{i n t}.$$

Da ferner $k_1 = n/c$

$$\mathfrak{H}_\varphi = \frac{c k_1}{i n} \left(a_0 K_0'(p_1) + a_1 K_1'(p_1)\cos\varphi + \ldots + M i \cos\varphi\, e^{i p_1 \cos\varphi}\right) e^{i n t}$$

$$= -iM\big[(0{,}05303 + 0{,}04193\,i)\,0{,}23867 \cdot 10^5 \cdot - (0{,}475 - 0{,}0308\,i) \cdot 10^{-10} \cdot 5{,}696 \cdot 10^8 \cos\varphi + (0{,}0392 - 0{,}342\,i) \cdot 10^{-20} \cdot 5{,}43 \cdot 10^{13} \cos(2\varphi) - \ldots + i\, e^{i p_1 \cos\varphi} \cos\varphi\big]\, e^{i n t}.$$

In dieser Reihe können alle Glieder, welche φ enthalten, vernachlässigt werden, ebenso das Glied $i\, e^{i p_1 \cos\varphi} \cos\varphi$, da dessen größter Wert gleich i ist.

Es ist daher $\mathfrak{H}_\varphi$ nahezu unabhängig von φ.

Wenn man ausmultipliziert und dann nur den rellen Teil berücksichtigt, so erhält man

$$\mathfrak{H}_\varphi = (1265 \sin n t + 1000 \cos n t).$$

Es ist daher

$$\mathsf{E} = \frac{c\,\varrho\,\mathfrak{H}_\varphi\,\mathfrak{E}_z\,2\pi}{4\pi} = \frac{c\,\varrho\,M^2}{2}(0{,}398\cos n t + 0{,}476 \sin n t)(1265 \sin n t + 1000 \cos n t)$$

$$= M^2 \cdot 3 \cdot 10^6 (980 \cos n t \sin n t + 205 \sin^2 n t + 398).$$

Während einer Schwingung absorbiert der Draht folgende Energiemenge:

$$\int_0^T \mathsf{E}\, dt = \frac{1}{n}\int_0^{2\pi} \mathsf{E}\, d(nt)$$

$$= 3 \cdot 10^6 M^2 \left(\frac{205 \cdot 2\pi}{2 \cdot n} + 398 \cdot \frac{2\pi}{n}\right)$$

$$= 3 \cdot 10^6 M^2 T(102{,}5 + 398)$$

$$= 3 \cdot 10^6 M^2 10^{-9} \cdot 500{,}5$$

$$= 1{,}50\, M^2.$$

Auf noch einfachere Weise läßt sich diese Zahl berechnen aus dem Ohmschen Gesetz, da die elektrische Kraft auf der Drahtoberfläche von φ unabhängig ist.

Der Strom ist bei der geringen Dicke des Drahtes im ganzen Querschnitt nahezu gleichmäßig verteilt, wie aus der bekannten Formel von Lord Kelvin hervorgeht.[1])

Es ist

$$\int_0^T \mathsf{E}\, dt = \frac{1}{\Omega}\int_0^T \mathfrak{E}^2\, dt.$$

Der elektrostatische Widerstand Ω ist gleich

$$\frac{1}{6{,}9 \cdot 10^4} \cdot \frac{10^{-9}}{900} \cdot \frac{1}{\varrho^2 \pi} = \frac{10^{-7}}{780},$$

ferner ist

$$\int_0^T \mathfrak{E}^2\, dt = \frac{M^2}{2}\, 0{,}385\, T \text{ (vgl. Tab. 2).}$$

$$\int_0^T \mathsf{E}\, dt = 780 \cdot 10^7 \cdot 10^{-9} \cdot M^2 \cdot 0{,}1925$$

$$= M^2\, 1{,}50.$$

Eisendraht vom Radius 2 cm.

Es ist

$$\frac{\sigma}{c^2} = 10{,}8 \cdot 10^{-5}, \quad \mu_2 = 110.^2)$$

1) Vgl. die von Hospitalier berechnete Tabelle des Wechselstromwiderstandes gerader Drähte; G. Ferraris, Wissensch. Grundl. d. Elektrotechnik p. 294. Teubner, Leipzig 1901.

2) J. Klemenčič, Wied. Ann. 50. p. 475. 1893.

Digitized by Google

Ferner sei

$$\underline{n = 2\pi \,.\, 0{,}5 \,.\, 10^8}, \quad \text{also} \quad \underline{\lambda = 600 \text{ cm}},$$

daher

$$k_1 = \frac{2\pi \,.\, 0{,}5 \,.\, 10^8}{3 \,.\, 10^{10}} = 0{,}010475 \,.$$

$$k_2^2 = -\, i \,.\, 8\pi^2 \,.\, 10{,}8 \,.\, 0{,}5 \,.\, 10^8 \,.\, 110 \,,$$

$$k_2 = (1 - i)\, 4850 \,.$$

An der Drahtoberfläche ist demnach:

$$p_1 = 0{,}02095 \,, \quad p_2 = (1 - i)\, 9700 \,.$$

Hier können für $J_0'(p_2)/J_0(p_2)$ etc. die abgekürzten Formeln (XVIII) angewandt werden.

Die zur Berechnung von a_0, a_1, a_2 nötigen Größen sind außer k_1, k_2, μ_2, $J_m'(p_2)/J_m(p_2)$ dieselben wie im Falle I, da p_1 denselben Wert hat.

Es ergibt sich:

$$a_0 = -\, M(0{,}1945 + 2{,}155 \,.\, 10^{-4}\, i),$$

$$a_1 = \quad M(4{,}89 \,.\, 10^{-6} - 4{,}33 \,.\, 10^{-4}\, i),$$

$$a_2 = \quad M(2{,}35 \,.\, 10^{-8} + 5{,}35 \,.\, 10^{-10}\, i).$$

Die Werte von $\mathfrak{E}$ für verschiedene Abstände r sind ebenso wie in den vorigen Beispielen berechnet und in Tab. 3 zusammengestellt.

Tabelle 3.

r	φ	$\mathfrak{E}$	$A^2 + B^2$
$r = \varrho = 2$ (Oberfläche)	0	0	0
	π	0	0
($p_1 = 0{,}02095$)	$\pi/2$	0	0
9,54 cm	0	$M\,(0{,}3026 \cos n\,t - 0{,}09466 \sin n\,t)$	10,05 %
	π	$M\,(0{,}3025 \cos n\,t + 0{,}09620 \sin n\,t)$	10,08
($p_1 = 0{,}1$)	$\pi/2$	$M\,(0{,}3075 \cos n\,t + 0{,}00077 \sin n\,t)$	9,43
19,08 cm	0	$M\,(0{,}4276 \cos n\,t - 0{,}1957 \sin n\,t)$	22,10
	π	$M\,(0{,}4276 \cos n\,t + 0{,}1969 \sin n\,t)$	22,15
($p_1 = 0{,}2$)	$\pi/2$	$M\,(0{,}4475 \cos n\,t + 0{,}00061 \sin n\,t)$	20,00
38,16 cm	0	$M\,(0{,}520 \cos n\,t - 0{,}3876 \sin n\,t)$	42,0
	π	$M\,(0{,}520 \cos n\,t + 0{,}3885 \sin n\,t)$	42,1
($p_1 = 0{,}4$)	$\pi/2$	$M\,(0{,}599 \cos n\,t + 0{,}00045 \sin n\,t)$	35,7

Tabelle 3 (Fortsetzung).

r	φ	$\mathfrak{E}$	$A^2 + B^2$
95,4 cm ($p_1 = 1$)	0	M (0,3941 cos $n t$ − 0,8405 sin $n t$)	86,2
	π	M (0,3940 cos $n t$ + 0,8408 sin $n t$)	86,2
	$\pi/2$	M (0,8535 cos $n t$ + 0,00016 sin $n t$)	72,8
143,1 cm ($p_1 = 1{,}5$)	0	M (0,07163 cos $n t$ − 0,9970 sin $n t$)	99,9
	π	M (0,07163 cos $n t$ + 0,9970 sin $n t$)	99,9
	$\pi/2$	M 1,0019 cos $n t$	100,4
190,8 cm ($p_1 = 2$)	0	M (−0,311 cos $n t$ − 0,909 sin $n t$)	92,0
	π	M (−0,311 cos $n t$ + 0,909 sin $n t$)	92,0
	$\pi/2$	M (1,1057 cos $n t$ − 0,00012 sin $n t$)	122,1
238,5 cm ($p_1 = 2{,}5$)	0	M (−0,6377 cos $n t$ − 0,5990 sin $n t$)	76,3
	π	M (−0,6377 cos $n t$ + 0,5990 sin $n t$)	76,3
	$\pi/2$	M (1,1632 cos $n t$ − 0,00018 sin $n t$)	135,5
286,2 cm ($p_1 = 3$)	0	M (−0,8160 cos $n t$ − 0,1422 cos $n t$)	68,6
	π	M (−0,8160 cos $n t$ + 0,1418 cos $n t$)	68,6
	$\pi/2$	M (1,1738 cos $n t$ − 0,00014 sin $n t$)	138,0

Die Abhängigkeit der mittleren elektrischen Energie von r bez. p_1 ist, wie in den früheren Beispielen, in folgendem Kurvendiagramm (Fig. 3) dargestellt.

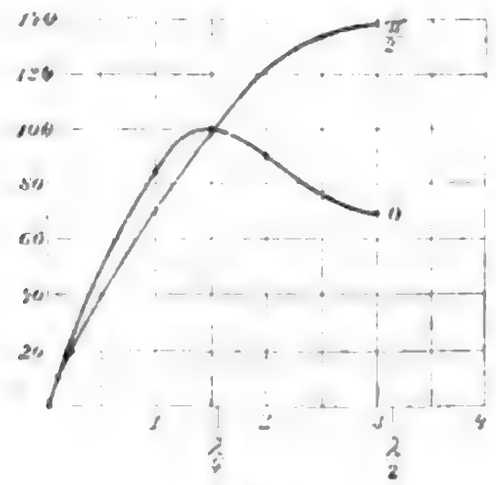


Fig. 3.

Eisendraht vom Radius 2 cm.

Es sei jetzt

$$n = 2\pi \cdot 7{,}82 \cdot 10^8, \quad \text{also} \quad \lambda = 384 \text{ m}.$$

Digitized by Google

Da wie im vorigen Beispiel

$$\frac{\sigma}{c^2} = 10{,}8 \cdot 10^{-5}, \quad \mu_2 = 110$$

ist, so wird

$$k_1 = 0{,}0001637, \quad k_2 = (1 - i)\,606{,}25$$

und an der Drahtoberfläche

$$p_1 = 0{,}0003274, \quad p_2 = (1 - i)\,1212{,}5.$$

Für $J_0'(p_2)/J_0(p_2)$, $J_1'(p_2)/J_1(p_2)$ etc. kommen auch hier die abgekürzten Formeln (XVIII) in Anwendung.

Die zur Berechnung von a_0, a_1, a_2 nötigen Besselschen Funktionen sind:

$$\begin{aligned}
J_0(p_1) &= 1{,}0000, & J_0'(p_1) &= -1{,}637 \cdot 10^{-4},\\
J_1(p_1) &= 1{,}637 \cdot 10^{-4}, & J_1'(p_1) &= 0{,}5000,\\
J_2(p_1) &= 1{,}34 \cdot 10^{-8}, & J_2'(p_1) &= 0{,}819 \cdot 10^{-4}.\\
K_0(p_1) &= 9{,}29475, & K_0'(p_1) &= -0{,}3060 \cdot 10^{4},\\
K_1(p_1) &= 0{,}3060 \cdot 10^{4}, & K_1'(p_1) &= -9{,}35 \cdot 10^{6},\\
K_2(p_1) &= 0{,}1873 \cdot 10^{8}, & K_2'(p_1) &= -0{,}1144 \cdot 10^{12}.
\end{aligned}$$

Daraus berechnet sich nach Formel (IX):

$$\begin{aligned}
a_0 &= -M(0{,}1071 + 0{,}00052\,i),\\
a_1 &= M(0{,}892 - 9{,}78\,i) \cdot 10^{-8},\\
a_2 &= M(1{,}177 + 0{,}2165\,i) \cdot 10^{-15}.
\end{aligned}$$

Die Werte von $\mathfrak{E}$ für verschiedene r sind, wie im Vorhergehenden berechnet und in Tab. 4 zusammengestellt.

Tabelle 4.

r	q	$\mathfrak{E}$	$A^2 + B^2$
$r = \varrho = 2$ cm (Oberfläche) ($p_1 = 0{,}0003274$)	0	0	0
	π	0	0
	$\pi/2$	0	0
306 cm ($p_1 = 0{,}05$)	0	$M\,(0{,}542 \cos n\,t - 0{,}0473 \sin n\,t)$	29,6 %
	π	$M\,(0{,}542 \cos n\,t + 0{,}0517 \sin n\,t)$	29,7
	$\pi/2$	$M\,(0{,}543 \cos n\,t + 0{,}0022 \sin n\,t)$	29,4
612 cm ($p_1 = 0{,}1$)	0	$M\,(0{,}6111 \cos n\,t - 0{,}0980 \sin n\,t)$	38,3
	π	$M\,(0{,}611 \cos n\,t + 0{,}1017 \sin n\,t)$	38,4
	$\pi/2$	$M\,(0{,}616 \cos n\,t + 0{,}00185 \sin n\,t)$	38,0
1224 cm ($p_1 = 0{,}2$)	0	$M\,(0{,}6754 \cos n\,t - 0{,}1972 \sin n\,t)$	49,5
	π	$M\,(0{,}6754 \cos n\,t + 0{,}2001 \sin n\,t)$	49,6
	$\pi/2$	$M\,(0{,}6953 \cos n\,t + 0{,}00148 \sin n\,t)$	48,3

Digitized by Google

Tabelle 4 (Fortsetzung).

r	φ	$\mathfrak{E}$	$A^2 + B^2$
2448 cm ($p_1 = 0{,}4$)	0	$M\,(0{,}700 \cos n\,t - 0{,}3883 \sin n\,t)$	64,1 %
	π	$M\,(0{,}700 \cos n\,t + 0{,}3905 \sin n\,t)$	64,2
	$\pi/2$	$M\,(0{,}779 \cos n\,t + 0{,}0011 \sin n\,t)$	60,5
6120 cm ($p_1 = 1$)	0	$M\,(0{,}4606 \cos n\,t - 0{,}8410 \sin n\,t)$	91,8
	π	$M\,(0{,}4606 \cos n\,t + 0{,}8417 \sin n\,t)$	91,9
	$\pi/2$	$M\,(0{,}9201 \cos n\,t + 0{,}0004 \sin n\,t)$	84,5
9180 cm ($p_1 = 1{,}5$)	0	$M\,(0{,}07081 \cos n\,t - 0{,}9976 \sin n\,t)$	100,0
	π	$M\,(0{,}07081 \cos n\,t + 0{,}9976 \sin n\,t)$	100,0
	$\pi/2$	$M\,(0{,}99895 \cos n\,t)$	99,8
12240 cm ($p_1 = 2$)	0	$M\,(-0{,}359 \cos n\,t - 0{,}909 \sin n\,t)$	95,2
	π	$M\,(-0{,}359 \cos n\,t + 0{,}909 \sin n\,t)$	95,2
	$\pi/2$	$M\,(1{,}0586 \cos n\,t - 0{,}00028 \sin n\,t)$	112,0
15300 cm ($p_1 = 2{,}5$)	0	$M\,(-0{,}7109 \cos n\,t - 0{,}5994 \sin n\,t)$	86,2
	π	$M\,(-0{,}7109 \cos n\,t + 0{,}5986 \sin n\,t)$	86,1
	$\pi/2$	$M\,(1{,}0899 \cos n\,t - 0{,}00044 \sin n\,t)$	118,5
18360 cm ($p_1 = 3$)	0	$M\,(-0{,}8943 \cos n\,t - 0{,}1422 \sin n\,t)$	81,9
	π	$M\,(-0{,}8943 \cos n\,t + 0{,}1422 \sin n\,t)$	81,9
	$\pi/2$	$M\,(1{,}09625 \cos n\,t - 0{,}00046 \sin n\,t)$	120
24480 cm ($p_1 = 4$)	0	$M\,(0{,}6054 \cos n\,t + 0{,}7583 \sin n\,t)$	93,9
	π	$M\,(0{,}6054 \cos n\,t - 0{,}7587 \sin n\,t)$	94,0
	$\pi/2$	$M\,(1{,}0463 \cos n\,t - 0{,}0002 \sin n\,t)$	109,6
27540 cm ($p_1 = 4{,}5$)	0	$M\,(-0{,}2010 \cos n\,t + 0{,}9781 \sin n\,t)$	99,5
	π	$M\,(-0{,}2010 \cos n\,t - 0{,}9781 \sin n\,t)$	99,5
	$\pi/2$	$M\,(1{,}0069 \cos n\,t - 0{,}00003 \sin n\,t)$	101,4

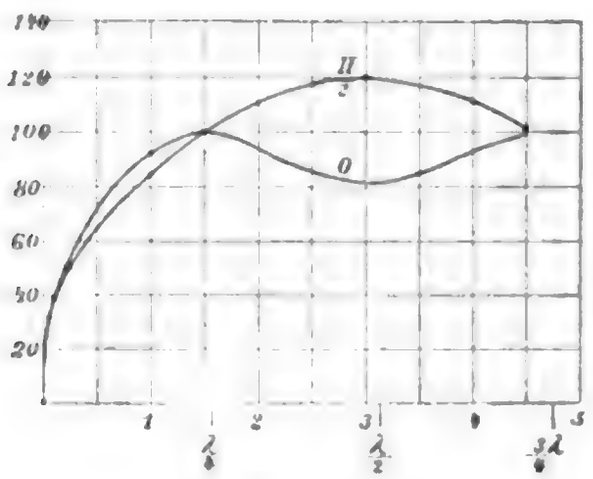


Fig. 4.

Digitized by Google

Der Verlauf der mittleren Energie mit p_1 bez. r wird auch hier durch das vorhergehende Kurvendiagramm (Fig. 4) veranschaulicht.

II. Kapitel.

Die Schwingungen der elektrischen Kraft erfolgen senkrecht zur Drahtachse.

Die Drahtachse sei parallel der z-Achse; die Fortpflanzungsrichtung der Wellen sei die negative x-Achse, wie im I. Kapitel.

Auch jetzt wird $\mathfrak{H}$ und $\mathfrak{E}$ von z unabhängig sein. Es verschwinden daher alle Differentialquotienten $\partial/\partial z$; in der ursprünglichen Welle sind $\mathfrak{H}_r$, $\mathfrak{H}_\varphi$ und $\mathfrak{E}_z$ gleich Null und selbstverständlich gilt dies auch in der Nähe des Drahtes. Wenn ferner für eine Komponente von $\mathfrak{E}$ oder $\mathfrak{H}$ der Differentialquotient nach der Zeit verschwindet, so muß diese Komponente ebenfalls verschwinden.

Die sechs auf Polarkoordinaten transformierten Hauptgleichungen (vgl. p. 747) vereinfachen sich daher folgendermaßen:

$$\text{(XIX)} \qquad \frac{\varepsilon}{c}\frac{\partial \mathfrak{E}_r}{\partial t} + \frac{4\pi\sigma}{c}\mathfrak{E}_r = \frac{1}{r}\frac{\partial \mathfrak{H}_z}{\partial \varphi},$$

$$\text{(XX)} \qquad \frac{\varepsilon}{c}\frac{\partial \mathfrak{E}_\varphi}{\partial t} + \frac{4\pi\sigma}{c}\mathfrak{E}_\varphi = -\frac{\partial \mathfrak{H}_z}{\partial r_1},$$

$$\text{(XXI)} \qquad \frac{\mu}{c}\frac{\partial \mathfrak{H}_z}{\partial t} = -\frac{1}{r}\frac{\partial r\,.\,\mathfrak{E}_\varphi}{\partial r} + \frac{1}{r}\frac{\partial \mathfrak{E}_r}{\partial \varphi}.$$

Wir führen nun eine Hilfsfunktion Π durch folgende Gleichung ein[1]):

$$\text{(XXII)} \qquad \mathfrak{H}_z = \frac{\varepsilon}{c}\frac{\partial^2 \Pi}{\partial \varphi\, \partial t} + \frac{4\pi\sigma}{c}\frac{\partial \Pi}{\partial \varphi}.$$

Wir können dann die Ausdrücke (XIX) und (XX) symbolisch folgendermaßen anschreiben:

$$\text{(XIX')} \qquad \left(\frac{\varepsilon}{c}\frac{\partial}{\partial t} + \frac{4\pi\sigma}{c}\right)\mathfrak{E}_r = \frac{1}{r}\left(\frac{\varepsilon}{c}\frac{\partial}{\partial t} + \frac{4\pi\sigma}{c}\right)\frac{\partial^2 \Pi}{\partial \varphi^2},$$

$$\text{(XX')} \qquad \left(\frac{\varepsilon}{c}\frac{\partial}{\partial t} + \frac{4\pi\sigma}{c}\right)\mathfrak{E}_\varphi = -\left(\frac{\varepsilon}{c}\frac{\partial}{\partial t} + \frac{4\pi\sigma}{c}\right)\frac{\partial^2 \Pi}{\partial \varphi\, \partial r}$$

und daraus folgt:

$$\text{(XXIII)} \qquad \mathfrak{E}_r = \frac{1}{r}\frac{\partial^2 \Pi}{\partial \varphi^2},$$

$$\text{(XXIV)} \qquad \mathfrak{E}_\varphi = -\frac{\partial^2 \Pi}{\partial \varphi\, \partial r}.$$

1) Ähnlich verfährt Sommerfeld in oben genannter Arbeit.

Setzen wir (XXII), (XXIII), (XXIV) in (XXI) ein, so erhalten wir:

$$\text{(XXI')}\quad \frac{\varepsilon\mu}{c^2}\frac{\partial^2 \Pi}{\partial t^2 \partial \varphi} + \frac{4\pi\sigma\mu}{c^2}\frac{\partial^2 \Pi}{\partial t \partial \varphi} = \frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}\left(r\frac{\partial^2 \Pi}{\partial r \partial \varphi}\right) + \frac{1}{r^3}\frac{\partial^3 \Pi}{\partial \varphi^3}$$

$$\frac{\partial}{\partial \varphi}\left(\frac{\varepsilon\mu}{c^2}\frac{\partial^2 \Pi}{\partial t^2} + \frac{4\pi\sigma\mu}{c^2}\frac{\partial \Pi}{\partial t}\right) = \frac{\partial}{\partial \varphi}\left(\frac{1}{r}\frac{\partial \Pi}{\partial r} + \frac{\partial^2 \Pi}{\partial r^2} + \frac{1}{r^2}\frac{\partial^2 \Pi}{\partial \varphi^2}\right)$$

und daher auch

$$\text{(XXV)}\quad \frac{\varepsilon\mu}{c^2}\frac{\partial^2 \Pi}{\partial t^2} + \frac{4\pi\sigma\mu}{c^2}\frac{\partial \Pi}{\partial t} = \frac{1}{r}\frac{\partial \Pi}{\partial r} + \frac{\partial^2 \Pi}{\partial r^2} + \frac{1}{r^2}\frac{\partial^2 \Pi}{\partial \varphi^2}.$$

Setzen wir

$$\Pi = w e^{int},$$

so erhalten wir

$$\left(-\frac{\varepsilon\mu}{c^2}n^2 + \frac{4\pi\sigma\mu i n}{c^2}\right) w = \frac{\partial^2 w}{\partial r^2} + \frac{1}{r}\frac{\partial w}{\partial r} + \frac{1}{r^2}\frac{\partial^2 w}{\partial \varphi^2}.$$

Ebenso wie im I. Kapitel können wir im Drahte selbst $(\varepsilon\mu/c^2)\,n^2$ vernachlässigen, und umgekehrt wird im Außenraum

$$\frac{4\pi\sigma\mu i n}{c^2} = 0.$$

In der dort gebrauchten Bezeichnungsweise können wir schreiben, indem wir noch setzen $w = P_m \sin m\varphi$:

$$\frac{\partial^2 P_m}{\partial r^2} + \frac{1}{r}\frac{\partial P_m}{\partial r} + \left(k^2 - \frac{m^2}{r^2}\right) P_m = 0,$$

d. i. eine Gleichung, die durch Besselsche Funktionen integriert wird. Setzen wir

$$w_1 = \frac{c}{in\varepsilon_1}\left(\sum_m^{a_m} K_m(k_1 r)\sin m\varphi + \sum_m^{a'_m} J_m(k_1 r)\sin m\varphi\right),$$

$$w_2 = \frac{c}{4\pi\sigma}\sum_m^{b_m} J_m(k_2 r)\sin(m\varphi) \quad \text{(vgl. p. 749).}$$

Nach (XXII) ist dann

$$\text{(XXII')}\begin{cases} \mathfrak{H}_1 = \dfrac{\varepsilon_1}{c}\dfrac{\partial^2 \Pi}{\partial \varphi\, \partial t} \\ \quad = e^{int}\left[\sum_0^\infty a_m K_m(k_1 r)\cos m\varphi + \sum_0^\infty a'_m J_m(k_1 r)\cos m\varphi\right]. \end{cases}$$

Damit die Bedingung

$$(\mathfrak{H}_\infty) = e^{i(nt + k_1 r\cos\varphi)}$$

erfüllt wird, setzen wir

$$\sum_0^\infty a'_m J_m(k_1 r)\cos m\varphi = \left(M J_0 + 2M\sum_1^\infty i^m J_m \cos m\varphi\right) e^{int}$$

$$= M e^{i(nt + k_1 r\cos\varphi)}.$$

Digitized by Google

Ferner ist nach (XXII):

$$(XXII') \quad \mathfrak{H}_2 = \frac{4\pi\sigma}{c}\frac{\partial \Pi}{\partial \varphi} = \sum_0^\infty b_m J_m(k_2 r)\cos m\varphi\, e^{int},$$

nach (XXIII) ist:

$$(XXIII') \quad \begin{cases} (\mathfrak{E}_r)_1 = \dfrac{1}{r}\dfrac{\partial^2 \Pi}{\partial \varphi^2} = \dfrac{1}{r} e^{int}\dfrac{\partial^2 w_1}{\partial \varphi^2} \\ \qquad = -\dfrac{1}{r} e^{int}\dfrac{c}{in\varepsilon_1}\left(\sum_0^\infty a_m m K_m(k_1 r)\sin m\varphi \right. \\ \qquad\qquad \left. + M i k_1 r \sin\varphi\, e^{ik_1 r\cos\varphi}\right). \end{cases}$$

Aus (XXIV) folgt

$$(XXIV') \quad \begin{cases} (\mathfrak{E}_\varphi)_1 = -\dfrac{\partial^2 \Pi_1}{\partial\varphi\,\partial r} = -e^{int}\dfrac{\partial^2 w_1}{\partial\varphi\,\partial r} \\ \qquad = -e^{int}\cdot\dfrac{c}{in\varepsilon_1}\left[\sum_0^\infty a_m \cos(m\varphi)\dfrac{\partial K_m(k_1\cdot r)}{\partial r} + M\dfrac{\partial e^{ik_1 r\cos\varphi}}{\partial r}\right] \\ \qquad = -e^{int}\cdot\dfrac{c}{in\varepsilon_1}\left[\sum_0^\infty a_m \cos(m\varphi) k_1 K_m'(k_1 r) + M k_1 J_0'(k_1 r)\right. \\ \qquad\qquad \left. + M 2\cdot\sum_0^\infty (i^m k_1 J_m'(k_1 r)\cos m\varphi)\right], \\ (\mathfrak{E}_\varphi)_2 = -\dfrac{\partial^2 \Pi_2}{\partial\varphi\,\partial r} = -\dfrac{e^{int}c}{4\pi\sigma}\sum_0^\infty b_m \cos(m\varphi) k_2 J_m'(k_2 r). \end{cases}$$

Die an der Oberfläche des Drahtes zu erfüllenden Grenzbedingungen sind:

$$(XXVI) \qquad \mathfrak{H}_1 = \mathfrak{H}_2,$$

$$(XXVII) \qquad (\mathfrak{E}_\varphi)_1 = (\mathfrak{E}_\varphi)_2.$$

Daraus folgen die Reihen von Gleichungen[1]):

$$\begin{aligned}
b_0 J_0(p_2) - a_0 K_0(p_1) &= M J_0(p_1), \\
b_1 J_1(p_2) - a_1 K_1(p_1) &= 2 i M J_1(p_1), \\
b_2 J_2(p_2) - a_2 K_2(p_1) &= -2 M J_2(p_1), \\
b_3 J_3(p_2) - a_3 K_3(p_1) &= -2 i M J_3(p_1); \\
\frac{b_0 k_2 c}{4\pi\sigma} J_0'(p_2) - \frac{a_0 c k_1}{in\varepsilon_1} K_0'(p_1) &= \frac{M k_1 c}{in\varepsilon_1} J_0'(p_1), \\
\frac{b_1 k_2 c}{4\pi\sigma} J_1'(p_2) - \frac{a_1 c k_1}{in\varepsilon_1} K_1'(p_1) &= \frac{2 i M k_1 c}{in\varepsilon_1} J_1'(p_1), \\
\frac{b_2 k_2 c}{4\pi\sigma} J_2'(p_2) - \frac{a_2 c k_1}{in\varepsilon_1} K_2'(p_1) &= -\frac{2 M k_1 c}{in\varepsilon_1} J_2'(p_1), \\
\frac{b_3 k_2 c}{4\pi\sigma} J_3'(p_2) - \frac{a_3 c k_1}{in\varepsilon_1} K_3'(p_1) &= -\frac{2 i M k_1 c}{in\varepsilon_1} J_3'(p_1).
\end{aligned}$$

1) Für $r k_1$ ist wieder p_1 und für $r k_2$ ist p_2 geschrieben.

by Google

Aus diesen Gleichungen lassen sich die Werte von a_0, a_1, a_2 und a_3 berechnen.

Es ist die Rechnung durchgeführt für den im I. Kapitel behandelten Kupferdraht von 0,1 cm Radius bei einer Schwingungszahl 10^9 pro Sekunde; die betreffenden Daten finden sich p. 753—754.

Die Rechnung ergibt:

$$a_0 = - M(0{,}0002195 + 0{,}00000046\, i),$$
$$a_1 = i M\, 0{,}000435,$$
$$a_2 = - M . 2{,}42 . 10^{-8},$$
$$a_3 = - i M . 4{,}37 . 10^{-13}.$$

Da $k_1 = n/c$, so wird

$$(\text{XXIV}') \quad (\mathfrak{E}_\varphi)_1 = i e^{i n t} [\sum a_m \cos m\varphi . K_m'(p_1) + M i . \cos\varphi\, e^{i k_1 r \cos\varphi}].$$

An der Drahtoberfläche, d. i. für $r = \varrho = 0{,}1$ cm bez. $p_1 = 0{,}02095$ wird:

für $\varphi = 0$

$$\begin{aligned}(\mathfrak{E}_\varphi)_1 &= (i\cos n t - \sin n t) M [0{,}0002195 . 47{,}79 \\ &\quad - i . 0{,}000435 . 2276{,}1 + 2{,}42 . 10^{-8} . 4{,}35 . 10^5 \\ &\quad + i\, 4{,}37 . 10^{-13} . 1{,}25 . 10^8 - \ldots + i\, 0{,}99978 - 0{,}02098], \\ &= M[(- 0{,}01047 - 0{,}01052 + 0{,}02098) \sin n t \\ &\quad + (0{,}99985 - 5{,}46 . 10^{-5} - 0{,}99978) \cos n t] \\ &= 0;\end{aligned}$$

für $\varphi = \pi$

$$\begin{aligned}(\mathfrak{E}_\varphi)_1 &= (i\cos n t - \sin n t) M [0{,}0002195 . 47{,}79 \\ &\quad + i . 0{,}000435 . 2276{,}1 + 2{,}42 . 10^{-8} . 4{,}35 . 10^5 \\ &\quad - i\, 4{,}37 . 10^{-13} . 1{,}25 . 10^8 - \ldots - i . 0{,}99978 - 0{,}02098], \\ &= 0;\end{aligned}$$

für $\varphi = + \frac{\pi}{2}$ und $\varphi = - \frac{\pi}{2}$

$$\begin{aligned}\mathfrak{E}_{\varphi_1} &= (i\cos n t - \sin n t) M [0{,}0002195 . 47{,}79 \\ &\quad - 2{,}42 . 10^{-8} . 4{,}35 . 10^5 \ldots] = 0.\end{aligned}$$

Digitized by Google

Nach (XXIV') ist:

$$(\mathfrak{E}_r)_1 = + \frac{i}{\varrho}\frac{e^{int}}{k_1}\left(\sum_0^\infty a_m m K_m(p_1)\sin m\varphi) + M i k_1 \varrho \sin\varphi\, e^{i p_1 \cos\varphi}\right),$$

für $\varphi = 0$ und $\varphi = \pi$ ist:

$$\mathfrak{E}_r = 0,$$

für $\varphi = \pm \frac{\pi}{2}$ ist:

$$\mathfrak{E}_r = \pm \frac{M}{0{,}02095}(i\cos nt - \sin nt)[i\,0{,}000435 \,.\, 47{,}8 + i \,.\, 4{,}37 \,.\, 10^{-13} \,.\, 3 \,.\, 8{,}7 \,.\, 10^5 - \ldots + i\,0{,}2095],$$

$$= \mp M\, 1{,}992 \cos nt,$$

$$\frac{1}{T}\int_0^T \mathfrak{E}_r^2\, dt = \frac{M^2}{2}\, 3{,}96\,.$$

Im folgenden seien noch die Werte von $\mathfrak{E}_\varphi$ und $\mathfrak{E}_r$ für $r = 0{,}478$, d. i. $p_1 = 0{,}1$, angegeben.

$\varphi = 0,$	
$\mathfrak{E}_\varphi = M(0{,}0966 \sin nt - 0{,}9532 \cos nt),$	$\mathfrak{E}_r = 0,$
$\frac{1}{T}\int_0^T \mathfrak{E}_\varphi^2\, dt = \frac{M^2}{2}\, 0{,}916$, d. i. 91,6 Proz.;	$\frac{1}{T}\int_0^T \mathfrak{E}_r^2\, dt = 0;$
$\varphi = \pi,$	
$\mathfrak{E}_\varphi = M(0{,}0966 \sin nt + 0{,}9532 \cos nt),$	$\mathfrak{E}_r = 0,$
$\frac{1}{T}\int_0^T \mathfrak{E}_\varphi^2\, dt = \frac{M^2}{2}\, 0{,}916$, d. i. 91,6 Proz.;	$\frac{1}{T}\int_0^T \mathfrak{E}_r^2\, dt = 0;$
$\varphi = \pm \frac{\pi}{2},$	
$\mathfrak{E}_\varphi = - M\, 0{,}00125 \sin nt,$	$\mathfrak{E}_r = \mp M\, 1{,}0444 \cos nt,$
$\frac{1}{T}\int_0^T \mathfrak{E}_\varphi^2\, dt = \frac{M^2}{2}\, 0{,}0000015$	$\frac{1}{T}\int_0^T \mathfrak{E}_\varphi^2\, dt = \frac{M^2}{2}\, 1{,}09,$ d. i. 109 Proz.

Die Wirkung des Drahtes *verschwindet demnach* schon *in ganz geringer Entfernung*, was man ohne weitere Rechnung aus den

Werten von a_0, a_1, a_2, a_3 und den Reihen, welche $\mathfrak{E}_r$ und $\mathfrak{E}_\varphi$ darstellen, erkennen kann.

Zusammenfassung der Resultate.

1. Drahtachse parallel der elektrischen Kraft.

Der Mittelwert von $\mathfrak{E}^2$ verschwindet auf der Oberfläche des Drahtes in allen berechneten Beispielen, mit Ausnahme des Platindrahtes von 0,0002 cm Radius, wo er nur auf 38,5 Proz. des ursprünglichen Wertes reduziert ist.

Der Mittelwert von $\mathfrak{E}^2$ verändert sich mit wachsendem Abstand vom Draht in allen untersuchten Fällen, abgesehen von dem äußerst dünnen Platindraht, in ähnlicher Weise. In quantitativer Beziehung bestehen freilich bedeutende Unterschiede. Der Verlauf von $\mathfrak{E}^2$ mit r ist am besten aus den Kurven zu ersehen. Die Wirkung des Drahtes erstreckt sich auf Abstände von mehreren Wellenlängen.

Der Mittelwert von $\mathfrak{E}^2$ ist für $\varphi = 0$ und $\varphi = \pi$, d. i. vor und hinter dem Drahte, gesehen in der Richtung der fortschreitenden Welle, nahezu derselbe, für $\varphi = \pm \pi/2$, d. i. auf beiden Seiten, ein hiervon ganz abweichender. Auch in dieser Beziehung zeigt der dünne Platindraht eine etwas andere Wirkung.

2. Drahtachse parallel der magnetischen Kraft, also senkrecht zur elektrischen Kraft.

An der Oberfläche des Drahtes (Kupferdraht von 1 mm Radius) ist für $\varphi = 0$ und $\varphi = \pi$ die Radial- und die Tangentialkomponente der elektrischen Kraft gleich Null, während für $\varphi = \pm \pi/2$ die Radialkomponente sogar verstärkt, die Tangentialkomponente ebenfalls verschwindend klein ist. Es werden also hier durch den Draht die elektrischen Kraftlinien konzentriert.

Schon in sehr kleiner Entfernung von der Oberfläche erlischt die Wirkung des Drahtes auf die Wellen.

Würzburg, Physik. Inst., Januar 1905.

(Eingegangen 26. Januar 1905.)

Digitized by Google

9. *Zu der Abhandlung des Hrn. G. N. St. Schmidt*[1]*: „Über den Einfluß der Temperatur und des Druckes auf die Absorption und Diffusion des Wasserstoffs durch Palladium“; von A. Winkelmann.*

1. In der oben zitierten Arbeit kommt Hr. Schmidt zu dem Resultat, daß die diffundierte Gasmenge annähernd proportional dem wirksamen Drucke (d. h. der Druckdifferenz auf beiden Seiten der Palladiumwand) ist, wenn diese Differenz zwischen 200 und 300 mm liegt, daß aber eine bedeutende Abweichung von der Proportionalität eintritt, wenn der wirksame Druck nur 150 mm beträgt. Da Hr. Schmidt für dieses abweichende Verhalten bei 150 mm Druck eine ausreichende Erklärung meines Erachtens nicht gibt, habe ich die Beobachtungen und Resultate des Hrn. Verfassers näher untersucht und bin dabei zu folgenden Ergebnissen gelangt.

2. Die lineare Änderung der diffundierten Menge mit dem Druck schließt Hr. Schmidt aus einer graphischen Darstellung (Fig. 6, p. 767), in der auf der x-Achse die verschiedenen Drucke, auf der y-Achse die zur Diffusion von 0,4005 ccm nötigen Zeiten aufgetragen sind. Es werden zwei Kurven dargestellt, von denen die eine bei 300° C., die andere bei 230° C. gefunden wurde. Von diesen Kurven sagt Hr. Schmidt:[2] „Sie scheinen auch zweiten Grades zu sein. Betrachtet man aber nur die bei den drei höchsten Drucken gefundenen Werte, so sieht man, daß diese ziemlich linear verlaufen. Die vierten bei dem niedrigsten Druck gefundenen weichen bedeutend ab.“ Die wirksamen Drucke, für welche die Zeiten beobachtet und in Fig. 6 dargestellt wurden, sind 300, 250, 200, 150 mm. Die drei Werte für 300, 250, 200 mm Druck verlaufen nach Hrn. Schmidt ziemlich linear, der Wert für 150 mm Druck weicht aber bedeutend ab. Zu dieser Abweichung bemerkt

1) G. N. St. Schmidt, Ann. d. Phys. 13. p. 747. 1904.
2) l. c. p. 767.

Hr. Schmidt: „Nun stellen sich aber bei der Diffusion ebenso wie bei der Absorption von 140° C. abwärts Unregelmäßigkeiten ein, oder vielmehr unter 140° C. erfolgt überhaupt keine Diffusion mehr, und schon bei den nächst höheren Temperaturen treten Verlangsamungen ein, die Diffusionsgeschwindigkeiten verringern sich. Die maßgebenden Resultate sind demnach die drei ersten und diese sprechen für eine lineare Änderung der diffundierten Menge mit dem Druck."

Es ist mir nicht verständlich, in welchem Zusammenhange diese Ausführungen mit der vorher erwähnten Abweichung stehen. Denn die einzelne Kurve in Fig. 6 bezieht sich in ihrer ganzen Ausdehnung auf die *gleiche* Temperatur; die Kurve I auf 300°, die Kurve II auf 230°. Wenn nun die Werte für 150 mm Druck bedeutend abweichen von den Werten für Drucke, die das Intervall von 300 bis 200 mm umfassen, so kann dies nicht darin begründet sein, daß sich von 140° abwärts Unregelmäßigkeiten zeigen; denn die Temperatur ändert sich ja, wie schon bemerkt, auf einer Kurve in Fig. 6 gar nicht.

3. Aber selbst, wenn die Kurven in Fig. 6 bei den drei höchsten Drucken gerade Linien darstellen, so folgt daraus nicht eine lineare Änderung der diffundierten Menge mit dem Druck. Da in der Fig. 6 auf der x-Achse die verschiedenen Drucke, auf der y-Achse die zur Diffusion von 0,4005 ccm nötigen Zeiten aufgetragen sind, so erhält man, wenn die Zeit mit τ, die wirksame Druckdifferenz mit x bezeichnet wird, für den Fall der supponierten geraden Linie

$$\tau = A + Bx, \tag{1}$$

wo A und B Konstanten darstellen.

Wenn man aber von diffundierten Mengen in ihrer Abhängigkeit vom Druck etwas aussagt, so versteht man darunter diejenigen Mengen, welche unter sonst gleichen Umständen (bei gleicher Temperatur in der gleichen Zeit) diffundieren. Diese Mengen sind umgekehrt proportional den oben angegebenen Zeiten τ. Bezeichnet man deshalb die pro Sekunde diffundierte Menge (in Kubikzentimeter ausgedrückt) mit v, so ist, wenn die von Hrn. Schmidt angegebene Größe 0,4005 ccm für die verschiedenen x unter demselben Drucke steht,

$$v = \frac{0{,}4005}{\tau},$$

Digitized by Google

und damit wird Gleichung (1)

$$v = \frac{0{,}4005}{A + Bx}. \tag{2}$$

Die diffundierte Menge v ändert sich also unter Voraussetzung einer geraden Linie in Fig. 6 nicht linear mit dem Druck. Es möge noch hinzugefügt werden, daß die aus (1) abgeleitete Gleichung (2) nicht der Forderung entspricht, daß die diffundierte Menge v zu Null wird, wenn der treibende Druck x verschwindet.

4. Wenn die Behauptung des Hrn. Schmidt, daß eine lineare Änderung der diffundierten Mengen mit dem Druck eintritt, richtig ist, so muß

$$v = a + bx$$

sein, wo v und x die gleiche Bedeutung wie früher haben. Da ferner x und v gleichzeitig verschwinden müssen, so wird

$$v = bx, \tag{3}$$

und weil

$$v = \frac{0{,}4005}{\tau},$$

so wird

$$\frac{0{,}4005}{\tau} = b \,.\, x$$

oder

$$\tau \,.\, x = \text{Const.} \tag{3a}$$

Wie weit diese Bedingung erfüllt wird, ergibt folgende Zusammenstellung, entsprechend den Tabb. XXII bis XXVII des Hrn. Schmidt.

Nr. der Tabelle	Temp. C.°		Druckdifferenz x			
			300 mm	250 mm	200 mm	150 mm
XXII	300	τ (sec)	10	14,2	20	30
		$\tau \,.\, x$	3000	3550	4000	4500
XXIII	300	τ	10,1	13	19	26
		$\tau \,.\, x$	3030	3250	3800	3900
XXIV	290	τ	11,1	14,8	20,6	29
		$\tau \,.\, x$	3330	3700	4120	4350
XXV	222	τ	18	25	33	52,5
		$\tau \,.\, x$	5400	6250	6600	7875
XXVI	218	τ	20	27	37,5	52,5
		$\tau \,.\, x$	6000	6750	7500	7875
XXVII	215	τ	20,6	31	37,5	65
		$\tau \,.\, x$	6180	7750	7500	9750

Digitized by Google

Wie die vorstehenden Zahlen zeigen, wächst in jeder Horizontalreihe das Produkt $\tau . x$ mit abnehmendem x ganz bedeutend, auch wenn man den letzten Wert, der sich auf die Druckdifferenz von 150 mm bezieht, nicht berücksichtigt. Hieraus geht hervor, daß die Gleichung (3a) bez. (3) nicht erfüllt wird.

5. Sieht man von der notwendig zu erfüllenden Forderung ab, daß v gleichzeitig mit x verschwindet, so kann man allerdings die Beobachtungen für 300, 250 und 200 mm Druckdifferenz durch die lineare Beziehung

$$v = a + b x$$

annähernd erfüllen. Die Werte für 300 und 200 mm Druckdifferenz aus der Tab. XXII des Hrn. Schmidt liefern die Beziehung

$$\frac{1}{\tau} = -\,0{,}05 + 0{,}0005 . x . \tag{4}$$

Hiermit wird

Druckdifferenz x	Zeit τ	
	beobachtet	berechnet
300 mm	10	10
250 „	14,2	13,3
200 „	20	20
150 „	30	40

Nur der letzte Wert für 150 mm weicht bedeutend ab. Die letzte Gleichung (4) liefert bei $x = 100$ für τ den Wert ∞, d. h. bei einer Druckdifferenz von 100 mm würde bei 300° C. keine Diffusion stattfinden, ein Resultat, das unzulässig erscheint.

6. Hr. Schmidt gibt an, daß in Fig. 6 auf der y-Achse die zur Diffusion von 0,4005 ccm nötige Zeit aufgetragen sei. Die pro Zeiteinheit diffundierten Mengen sind den angegebenen Zeiten *unmittelbar* umgekehrt proportional, wenn die diffundierten 0,4005 ccm unter gleichem Drucke stehen. Ich habe dies bisher vorausgesetzt, da bei der Charakterisierung der Kurven in Fig. 6 über den Druck, unter dem die diffundierten 0,4005 ccm stehen, nichts Näheres angegeben ist. Diese Voraus-

Digitized by Google

setzung ist aber sehr wahrscheinlich unzulässig; vielmehr ist nach der beschriebenen Versuchsanordnung anzunehmen, daß, wenn die Druckdifferenz x ist, die diffundierten 0,4005 ccm unter dem Drucke von $(D - x)$ oder von $(D + x)$ stehen, wo D den äußeren Luftdruck angibt. Unter dieser Annahme erhält man folgende Beziehung. Bezeichnet wieder τ die vom Verfasser angegebene Zeit, in der das Volumen 0,4005 cm, welches unter dem Drucke von $(D \mp x)$ steht, diffundiert, so erhält man, wenn die diffundierte Menge proportional der wirksamen Druckdifferenz x ist,

$$0{,}4005\,(D \mp x) = x \,.\, \tau \,.\, A, \tag{5}$$

wo A eine Konstante bezeichnet.

Die pro Zeiteinheit diffundierte Menge ist also proportional

$$\frac{(D \mp x)}{\tau}.$$

Diese Größe hätte man in Fig. 6 auf der y-Achse auftragen müssen, wenn man auf graphischem Wege die Beziehung zwischen den diffundierten Mengen und der Druckdifferenz x auf der x-Achse zur Anschauung bringen wollte.

Aus (5) ergibt sich

$$\frac{x \,.\, \tau}{(D \mp x)} = \text{Const.} \tag{5a}$$

Wenn diese Gleichung befriedigt wird, so folgt daraus, daß die diffundierte Menge proportional der wirksamen Druckdifferenz ist.

7. Es fragt sich nun, ob die diffundierte Menge 0,4005 ccm unter dem Drucke $(D - x)$ oder $(D + x)$ steht, wenn die wirksame Druckdifferenz x ist. Aus der zitierten Abhandlung in diesen Annalen läßt sich dies nicht entscheiden; in der Dissertation (Bonn 1903) ist aber p. 32 angegeben, daß während der Diffusion das Quecksilber in der Röhre D (Fig. 4, p. 756 dieser Annalen) steigt. Hieraus folgt, daß der Wasserstoff nach außen diffundiert und daß deshalb im Innern des Apparates ein Überdruck herrschen muß. Da der äußere Druck gleich D ist, so folgt also der innere Druck gleich $(D + x)$.

Berechnet man nun den Wert von $x \,.\, \tau/(D + x)$ für die erste Versuchsreihe (Tab. XXII), so erhält man folgendes Resultat:

	Druckdifferenz x			
	300 mm	250 mm	200 mm	150 mm
$\frac{x \,.\, \tau}{(D+x)}$	2,86	3,56	4,22	5,02

Die Werte von $x \,.\, \tau/(D+x)$, die konstant sein sollten, wenn die Diffusion proportional der wirksamen Druckdifferenz x vor sich geht, wachsen nach der obigen Tabelle ganz bedeutend, wenn x abnimmt; eine Ausnahmestellung für 150 mm ist nicht vorhanden. Eine so starke Abweichung von der Proportionalität, wie die obigen Werte aufweisen, halte ich für wenig wahrscheinlich.

Es erscheint aber nicht ausgeschlossen, daß bei den Versuchen im Innern des Apparates der Druck nicht $(D+x)$ sondern $(D-x)$ war, trotz der obigen Angabe in der Dissertation.[1]) Berechnet man den Wert $x \,.\, \tau/(D-x)$ für die Tabb. XXII bis XXVII, so erhält man folgende Resultate.

1) Der Verfasser ließ, wie aus der Dissertation (p. 30) hervorgeht, sowohl von innen nach außen, als auch von außen nach innen diffundieren. Diffundiert der Wasserstoff von außen nach innen [im Innern ist dann der Druck $(D-x)$], so muß das Quecksilber in der Röhre F steigen. Es würde also die Annahme eines Druckfehlers — F statt D — auf p. 32 genügen, um den inneren Druck gleich $(D-x)$ zu erhalten. Ich darf bei dieser Gelegenheit bemerken, daß in der Arbeit mehrfach Druckfehler in der Buchstabenbezeichnung vorkommen; so muß es p. 750 dieser Annalen, Gleichung (1) heißen:

$$d = \frac{v \,.\, D}{V} \quad \text{statt} \quad d = \frac{V}{v} \,.\, D.$$

In der dritten Zeile von unten p. 750 muß es heißen:

Druck X statt Druck E.

Die erste der Gleichungen (3) p. 750 muß heißen:

$$\frac{d-X}{X} = \frac{y}{V} \quad \text{statt} \quad \frac{d-X}{d} = \frac{y}{V}.$$

Dieselben Druckfehler finden sich auch in der Dissertation.

Es spricht aber folgender Umstand direkt dafür, daß die Diffusion bei den Versuchen der Tabb. XXII bis XXVII von außen nach innen vor sich ging. In den Tabellen sind die Teilstriche angegeben, welche das abgeschlossene Quecksilber passierte, wenn die Diffusion stattfand; man findet in den Tabb. XXII bis XXVII *abnehmende* Zahlen mit wachsender Zeit; z. B. in der Tab. XXII (p. 762 dieser Annalen) die Teilstriche

Digitized by Google

Nr. der Tabelle	Luftdruck D in mm		Druckdifferenz x			
			300 mm	250 mm	200 mm	150 mm
XXII	747,4	τ sec	10	14,2	20	30
		$\frac{\tau . x}{(D-x)}$	6,71	7,13	7,39	7,53
XXIII	762	τ sec	10,1	13	19	26
		$\frac{\tau . x}{(D-x)}$	6,56	6,35	6,76	6,87
XXIV	764	τ sec	11,1	14,8	20,6	29
		$\frac{\tau . x}{(D-x)}$	7,18	7,20	7,30	7,08
XXV	742,3	τ sec	18,0	25	33	25,5
		$\frac{\tau . x}{(D-x)}$	12,2	12,7	12,2	13,2
XXVI	762	τ sec	20	27	27,5	52,5
		$\frac{\tau . x}{(D-x)}$	13,0	13,2	13,3	12,9
XXVII	764,6	τ sec	20,6	31	27,5	65
		$\frac{\tau . x}{(D-x)}$	13,3	15,0	13,3	15,9

Vergleicht man die Werte von $\tau . x/(D-x)$ in den einzelnen Horizontalreihen, so findet man ein verschiedenes Verhalten. Die Reihen Nr. XXII, XXV, XXVII zeigen für die Druckdifferenz von 150 mm ein Maximum von $\tau . x/(D-x)$,

39—33 cm für die Zeit von 1 Min. In der Dissertation sind p. 28 zwei Versuchsreihen angegeben, bei denen der Wasserstoff aus dem Apparate heraus diffundierte, und zwar ist hier eine Verwechselung unmöglich, weil nur im Innern des Apparates sich Wasserstoff befand. Diese beiden Versuchsreihen enthalten gleichfalls die Teilstriche, welche das Quecksilber während der Diffusion passierte; hier findet man *wachsende* Teilstriche; z. B. in Tab. XV, p. 28, die Teilstriche 13—15 cm für die Zeit von 6 Min. 1 Sek. Darf man voraussetzen, daß die Ablesungen in allen Versuchsreihen auf dieselbe Quecksilberkuppe sich beziehen und an der gleichen Skala gemacht sind, so folgt, daß bei den beiden Versuchsgruppen die Diffusionsrichtung entgegengesetzt war, daß also bei den zuerst besprochenen Versuchen (Tab. XXII bis XXVII dieser Annalen) die Diffusion von außen nach innen vor sich ging, somit der Druck im Innern $(D-x)$ war.

die übrigen drei Reihen zeigen dies nicht. Die erhebliche Ausnahmestellung[1]), welche Hr. Schmidt aus seinen Beobachtungen für die kleinste Druckdifferenz (150 mm) glaubte ableiten zu können, ist also hier nicht vorhanden. Noch deutlicher wird dies, wenn man in jeder Horizontalreihe den Mittelwert von $\tau . x/(D-x)$ bildet und damit die Einzelwerte vergleicht; man erhält dann:

Nr. der Tabelle			Druckdifferenz x			
			300 mm	250 mm	200 mm	150 mm
XXII	$\frac{\tau . x}{(D-x)}$	beob.	6,71	7,13	7,39	7,53
		Mittel	7,19			
		beob.-Mittel	− 0,48	− 0,06	+ 0,20	+ 0,34
XXIII		beob.	6,56	6,35	6,76	6,37
		Mittel	6,51			
		beob.-Mittel	+ 0,05	− 0,16	+ 0,25	− 0,14
XXIV		beob.	7,18	7,20	7,30	7,08
		Mittel	7,19			
		beob.-Mittel	− 0,01	+ 0,01	+ 0,11	− 0,11
XXV		beob.	12,2	12,7	12,2	13,2
		Mittel	12,6			
		beob.-Mittel	− 0,4	+ 0,1	− 0,4	+ 0,6
XXVI		beob.	13,0	13,2	13,3	12,9
		Mittel	13,1			
		beob.-Mittel	− 0,1	+ 0,1	+ 0,2	− 0,2
XXVII		beob.	13,3	15,1	13,3	15,9
		Mittel	14,4			
		beob.-Mittel	− 1,1	+ 0,7	− 1,1	+ 1,5

Die Vorzeichen der Differenzen sind in den verschiedenen Horizontalreihen verschieden verteilt und mit Ausnahme der letzten Reihe XXVII halten sich die Differenzen auch in mäßigen Grenzen. Man darf deshalb unter der Voraussetzung,

1) Diese Ausnahmestellung, welche mir sehr merkwürdig erschien, war, wie schon früher bemerkt, die Ursache, weshalb die Beobachtungen genauer diskutiert wurden.

Digitized by Google

daß der Druck im Innern des Apparates $(D - x)$ sei, schließen, daß innerhalb des *ganzen* Druckbereiches der Beobachtungen die diffundierte Menge so nahe proportional der wirksamen Druckdifferenz ist, daß etwaige Abweichungen von der Proportionalität durch Beobachtungsfehler verdeckt werden.

Ich möchte hier schließlich ausdrücklich betonen, daß ich die oben vertretene Auffassung — bei der wirksamen Druckdifferenz x sei der Druck des Gases im Innern des Apparates gleich $(D - x)$ und nicht $(D + x)$ — nicht für erwiesen, sondern nur für wahrscheinlich halte. Diese Wahrscheinlichkeit gründet sich einmal auf die in der Anmerkung gegebenen Bemerkungen, und dann darauf, daß bei der genannten Auffassung die diffundierte Menge eine so einfache Abhängigkeit vom wirksamen Druck zeigt. Es wäre ein merkwürdiger Zufall, daß die Versuche diese einfache Beziehung zeigen, trotzdem der Druck in dem Innern des Apparates ein anderer war, als in der Rechnung vorausgesetzt ist.

8. Am Schluß seiner Arbeit beschäftigt sich Hr. Schmidt mit dem Ergebnis meiner früheren Versuche bei glühendem Palladium und glühendem Platin, nach welchen die diffundierten Gasmengen nicht proportional dem Drucke sind, sondern mit abnehmendem Drucke größer werden, als sie unter Annahme der Proportionalität sein sollten. Dieses Verhalten gab Veranlassung der Frage näher zu treten, ob die Annahme einer Dissoziation des Wasserstoffs die Möglichkeit bietet, die Versuchsresultate genügend darzustellen. Dies war der Fall und ich stellte es deshalb als sehr wahrscheinlich hin, daß durch die glühenden Metalle Palladium und Platin bei den von mir verwendeten Temperaturen (Messungen über diese Temperaturen sind nicht gemacht) nur die Atome, nicht aber die Moleküle des Wasserstoffs hindurchgehen. Demgegenüber betont Hr. Schmidt nach dem Vorgange von Hrn. H. Kayser[1]), daß bei der Diffusion der treibende Druck von der Differenz der auf beiden Seiten des durchlässigen Körpers **ad**sorbierten Gasmengen abhängig sei und daß die diffundierenden Mengen dieser Differenz proportional seien. Dann heißt es weiter:

1) H. Kayser, Wied. Ann. **43**. p. 544. 1892.

„Da aber überhaupt noch nicht nachgewiesen ist, daß diese Differenz dem Drucke genau proportional ist, sondern alle Beobachtungen dafür sprechen, daß sie mehr oder weniger abweicht, so ergibt sich notwendig, daß die diffundierten Mengen auch dem Drucke nicht genau proportional sind. Es scheint demnach die Annahme, daß durch Dissoziation des Wasserstoffmoleküls der treibende Druck sich verändere, zur Erklärung der erwähnten Unregelmäßigkeiten nicht nötig."

Hierzu bemerke ich, daß meine Versuche, besonders diejenigen mit Platin, sehr große Abweichungen von der Proportionalität der Diffusion mit dem Druck zeigen. So ist für Platin [1]) die Größe A, die konstant sein müßte, wenn die Diffusion proportional dem Drucke vor sich ginge, für den

Druck von		A
68,9 mm	gleich	0,0123
87,7 „	„	0,0159
11,6 „	„	0,0283

Es diffundiert also bei dem kleinen Druck von 11,6 cm

$$\frac{0.0283}{0,0123} = 2,3$$

mal so viel, als nach der Annahme der Proportionalität diffundieren sollte.

Ferner nimmt die Adsorption mit wachsender Temperatur (wenigstens bei hohen Temperaturen) ab. Meine Versuche wurden aber bei Rotglut der Metalle angestellt, also bei einer Temperatur, bei der die Adsorption schon weit zurückgegangen und wohl nur wenig von Null verschieden ist. Ich halte es deshalb *nicht für wahrscheinlich, daß die maßgebenden Drucke sich durch die Adsorption so stark geändert haben sollten, wie es nach der obigen Ausführung notwendig wäre.* Dabei ist zuzugeben, daß ein „Beweis" für die Dissoziation des Wasserstoffmoleküls durch meine Versuche nicht geliefert ist; ebensowenig ist aber auch der Beweis geliefert, daß diese Versuche durch ein bestimmtes Verhalten der Adsorption zu erklären seien.

Wie kommt es aber, daß nach den Versuchen des Hrn. Schmidt — unter der Voraussetzung, der Druck des Gases im Innern des Apparates sei $(D - x)$ — die Diffusion so nahe

1) A. Winkelmann, Ann. d. Phys. 8. p. 397. 1902.

Digitized by Google

proportional der wirksamen Druckdifferenz stattfindet, während bei meinen Versuchen mit Platin[1]) sich eine so starke Abweichung von der Proportionalität ergibt? Bei den Versuchen des Hrn. Schmidt war der äußere Druck konstant gleich dem äußeren Luftdruck D. Der innere Druck lag zwischen den Grenzen $(D - 150)$ und $(D - 300)$ mm. Setzt man $D = 760$ mm, so variiert der innere Druck zwischen 610 und 460 mm; das Verhältnis dieser Drucke ist nur 1,33. Bei den oben erwähnten Versuchen der Diffusion durch gleitendes Platin war der äußere Druck des Wasserstoffs ebenfalls konstant, nämlich gleich Null, der Druck im Innern variierte aber zwischen 68,9 cm und 11,6 cm; das Verhältnis dieser Drucke ist 5,94. Nun nimmt aber bei konstanter Temperatur nach der Dissoziationstheorie der Dissoziationsgrad zu mit abnehmendem Druck. Um das Resultat des Hrn. Schmidt zu verstehen, reicht deshalb die Annahme aus, daß bei der Druckänderung im Verhältnis von 1,33 auf 1 und bei der verwendeten Temperatur der Dissoziationsgrad sich erst so wenig ändert, daß eine Abweichung von dem Gesetze der Proportionalität der Diffusion mit dem wirksamen Druck noch nicht erkennbar ist.

Jena, Februar 1905.

---

1) Ich möchte hierbei bemerken, daß, wie ich schon früher (Ann. d. Phys. 8. p. 400, Anm. 1902) betont habe, meine Versuchszahlen über die Diffusion durch Palladium wegen der Versuchsbedingungen nicht einwandfrei sind.

(Eingegangen 23. Februar 1905.)

10. *Heliumröhren als Indikatoren für elektrische Wellen; von Ernst Dorn.*

Zum Nachweis schneller elektrischer Schwingungen sind Röhren mit verdünnten Gasen seit langer Zeit vielfach benutzt.[1])

Durch die Arbeiten von Hrn. Drude[2]) über Tesla-Transformatoren und verwandte Gegenstände hat diese Methode neuerdings an Bedeutung gewonnen, insbesondere da die von Hrn. Drude konstruierten Apparate in vielen physikalischen Instituten Eingang gefunden haben.

Hr. Drude selbst bediente sich einer Form der Röhre, die er als „Warburg-Röhre" bezeichnet: in das Innere derselben ist durch Elektrolyse metallisches Natrium eingeführt, zu welchem Zweck *eine* Elektrode angebracht ist.

Fanden in einer offenen Spule elektrische Schwingungen statt, so wurde das elektrodenlose Ende der Röhre an ein Ende des Spulendrahtes angelegt oder auch nur ihm genähert, ähnlich wurde bei Kondensatoren verfahren. Bei Schwingungen in Paralleldrähten wurde die Warburg-Röhre über dieselben gelegt.

Im hiesigen Institut hatte sich bei dem Drudeschen Apparat für elektrische Wellen in Luft und Flüssigkeiten[3]) eine Heliumröhre der gewöhnlichen Plückerschen Form seit Jahren vorzüglich bewährt. Dieselbe Röhre zeigte sich einer *ausgesuchten* Warburg-Röhre in Anwendung auf einen neueren Drudeschen Apparat für Schwingungsdauer und Selbstinduktion von Drahtspulen[4]) so sehr überlegen, daß ich eine Reihe von Heliumröhren verschiedener Form und verschiedenen Druckes

1) E. Dragoumis, Nature **39.** p. 548. 1889; Lecher, Wied. Ann. **41.** p. 850. 1890; L. Zehnder, Wied. Ann. **47.** p. 77. 1892; **49.** p. 549. 1893; **52.** p. 34. 1894.

2) P. Drude, Wied. Ann. **55.** p. 633. 1895; Ann. d. Phys. **9.** p. 611. 1902; **13.** p. 512; **15.** p. 709. 1904; **16.** p. 117. 1905.

3) Später als „Apparat I" bezeichnet.

4) „Apparat II". P. Drude, Ann. d. Phys. **9.** p. 293. 1902.

Digitized by Google

herstellen ließ [1]) und ihre Brauchbarkeit für verschiedene Zwecke prüfte. Nachstehend teile ich einige Erfahrungen darüber mit.

1. *Plücker-Form* (Kapillare mit erweiterten Ansätzen) mit *zwei* Elektroden.

Besonders geeignet für Apparat I; die Kapillare wird am ersten Schwingungsbauch über beide Drähte gelegt.

Während die *Warburg-Röhre Verdunkelung* des Zimmers verlangt, kann man mit *Heliumröhren* von *3—5 mm Druck bei gedämpftem Tageslicht oder ziemlich heller künstlischer Beleuchtung* arbeiten und also ohne weiteres auch die Skalen ablesen. Röhren mit 10 mm Druck sprechen etwas weniger leicht an, sind aber noch heller.

Übrigens befördert ein neben der Röhre über die Drähte gelegtes Spiegelstreifchen mit schmalem Schlitz in der nach oben gewandten Belegung das Ansprechen.

Die Versuche von Hertz mit Oszillator und kreisförmigem Resonator sowie die von Seibt über Resonanz von Drahtspulen lassen sich mit diesen Röhren im verdunkelten Hörsaal einem großen Zuhörerkreise sichtbar machen.

2. Die *Plücker-Form* mit *einer* Elektrode (3—5 mm Druck) gestattet eine vielseitige Verwendung, sie ist bei Apparat I und II von Drude brauchbar. Bei letzterem wird das elektrodenlose Ende auf- oder angelegt, wie die Warburg-Röhre; die Heliumröhren sind aber weit empfindlicher und heller, so daß man in mäßig erleuchteten Räumen noch bequem arbeiten und in verdunkelten das Leuchten auf weite Entfernung sehen kann.

3. Die *Plücker-Form ohne* Elektroden ist insofern weniger bequem, als sie nach längerer Ruhe schwer anspricht und erst durch eine kräftigere Wirkung — Annäherung an ein Induktorium oder eine Tesla-Spule — angeregt werden muß.

4. *Zylindrische Röhre* von 20 cm Länge, 1,1 cm Durchmesser mit einer Elektrode; Glas ziemlich dünn.

Röhren dieser Form waren wohl die empfindlichsten von allen; sie bieten den Vorteil, daß man nach Vorgang von Hrn. Drude die Stärke der Erregung beurteilen kann aus der

1) Die Röhren werden von Hrn. Glastechniker F. O. R. Goetze, Leipzig, gefertigt.

Länge der Lichtsäule, welche von der auf- oder angelegten Stelle sich in den Zylinder hineinzieht.

Hr. Drude, dem ich Röhren der ersten drei Formen übersandte, fand, daß sie seine besten Warburg-Röhren an Empfindlichkeit übertreffen und daß insbesondere die Helligkeit im kapillaren Teil so stark ist, daß man gut bei gedämpftem Tageslicht arbeiten kann.

Zum Vergleich habe ich auch einige andere Gase geprüft. Das von anderer Seite empfohlene Neon (Plücker-Röhre mit zwei Elektroden, 4 mm Druck und Zylinderröhre, letztere im hiesigen Institut von Hrn. Dr. R. Schmidt und Dr. S. Valentiner gefüllt), schien etwa ebenso empfindlich wie Helium, leuchtete aber schwächer, noch mehr stand das Licht des ebenfalls recht empfindlichen Krypton zurück. Einer Verwendung dieser Gase ist ihr hoher Preis hinderlich. Argon (Plücker-Röhre ohne Elektroden, 3 mm) sprach 4,5 cm von einem Spulenende an, welches eine 3 mm He-Röhre auf 7 cm noch erregte. Auf 4,5 cm Abstand leuchtete dann auch eine Zehnder-Röhre, aber sehr schwach. Stickstoff (Zylinder ohne Elektroden, $^1/_2$—1 mm) war an Empfindlichkeit dem He etwa gleich, aber weit weniger gut sichtbar; bei höherem Druck sprach Stickstoff überhaupt kaum an. Kohlensäure (die bekannten Röhrenformen von den Tesla-Versuchen) schien dem He nicht gleichwertig zu sein.

Von den zylinderförmigen Röhren kann man noch vielfach Gebrauch machen, z. B. für eine Modifikation der *Winkelmannschen*[1]) *Methode zur Ermittelung der Dielektrizitätskonstanten.*

Ein Ende der Sekundärspule eines Tesla-Transformators wurde geerdet, das andere durch einen 2,5 m langen Draht mit einer isolierten kreisförmigen Metallplatte von 8 cm Durchmesser verbunden, welche zwischen den Platten eines Kohlrausch-Kondensators angebracht war. Eine dieser letzteren konnte meßbar verschoben werden.

Auf einem Paraffinblock waren zwei Messingringe von 1 cm Breite derart angeschmolzen, daß sie die Zylinderröhre

1) Ebenso für die Methode von J. E. H. Gordon, Phil. Trans. 28. p. 417. 1879.

Digitized by Google

nahe den Enden umfaßten; jeder Ring war mit einer Platte des Kondensators verbunden.

Durch passende Regulierung der Funkenstrecke ließ sich erreichen, daß sich von den Ringen zwei Lichtkegel in die Röhre erstreckten, die zwischen ihren Spitzen einen Zwischenraum von etwa 1 cm ließen.

Dieser Zwischenraum konnte durch Verschieben der beweglichen Platte symmetrisch zu zwei auf dem Paraffinblock gezeichneten Strichmarken eingestellt werden; die durchschnittliche Abweichung der Einstellungen vom Mittel war etwa 0,1 bis 0,2 mm, ein weit günstigeres Ergebnis, als im hiesigen Institut bei Verwendung einer kleinen Funkenstrecke als Indikator oder der ursprünglichen Winkelmannschen Methode mit Induktorium und Telephon erzielt werden konnte.

Die Operation wurde wiederholt, nachdem eine nicht zu dicke Platte eines Dielektrikums zwischen die mittlere und die verschiebbare Kondensatorplatte gebracht war.

Ist d die Dicke des Dielektrikums, α die Differenz der Einstellungen mit und ohne Dielektrikum, so hat man bekanntlich die Dielektrizitätskonstante $K = d/d - \alpha$.

Der Durchmesser der beiden Paare von Kondensatorplatten war (A) 6,0 bez. (B) 15,0 cm.

Indem ich die Luftzwischenräume möglichst klein machte, erhielt ich die in nachstehender Tabelle vereinigten Ergebnisse (A ist der Plattendurchmesser für das Dielektrikum).

Substanz	A (mm)	d (mm)	Kond.-Pl.	α (mm)	K
Paraffin	166	7,81	A	4,50	2,36
—	—	—	B	4,47	2,34
—	168	17,81	A	9,30	2,09
—	—	—	B	9,10	2,05
—	120	19,60	A	10,87	2,25
Schwefel	112	20,85	A	15,17	3,67

Die zweite Paraffinplatte war nicht frei von Blasen, die dritte und die Schwefelplatte hatten für die Platten B einen zu kleinen Durchmesser.

Vergrößerung der Luftzwischenräume führte zu kleineren Werten von K, was wohl in der Veränderung des Kraftlinienverlaufes seinen Grund hat.

Digitized by Google

Die Heliumröhre wird sich auch für andere Messungen, z. B. das Verfahren von Nernst[1]), zur Kapazitätsvergleichung mit schnellen Schwingungen vorteilhaft verwenden lassen.

Das *Licht* der Heliumröhren bei diesen Versuchen in den weiten Röhren ist weißlich (rosa bis lilagrau); also von der gewöhnlichen gelben Farbe abweichend; ich prüfte es daher mit einem lichtstarken Spektralapparat. Es zeigten sich die Hauptlinien des bekannten He-Spektrums: 6678, 5876, 5016, 4922, 4714, 4472, ferner eine diffuse Helligkeit 5512—5428 und 5076—5012. Die Verteilung der Lichtstärke war aber verändert, indem die rote Linie kaum sichtbar, die sonst so helle gelbe Linie nur mäßig stark, die grüne Linie aber sehr hervortretend war.

Halle, 18. Februar 1905.

1) W. Nernst, Wied. Ann. **60.** p. 600. 1897.

(Eingegangen 21. Februar 1905.)

Digitized by Google

11. *Eine Bemerkung zur Arbeit des Hrn. R. Feustel: „Über Kapillaritätskonstanten etc.“; von Gottlieb Kučera.*

Herr R. Feustel stellt Ann d. Phys. **16**. p. 66. 1905 fest, daß die in meiner Arbeit: „Über die Oberflächenspannung von polarisiertem Quecksilber“ [1]) „gewonnenen Zahlen nicht als physikalische Konstanten gelten können“, da sie „einer exakten Grundlage entbehren, und da sich diese nicht durch Häufung von Beobachtungen ersetzen läßt“. Dieses Urteil wird damit begründet, daß ich die Tropfenwägungsmethode angewandt habe, welche, wie ich ja selbst *ausdrücklich* bemerkt habe, den Nachteil hat, „daß sich bisher keine Formel angeben läßt, welche den gesetzmäßigen Zusammenhang zwischen Tropfengewicht, Oberflächenspannung, Radius der Ausflußöffnung und eventuell Zeit exakt darstellen würde“.[2]) Mein Ziel war aber nicht die Feststellung absoluter Größen physikalischer Konstanten, sondern es waren dies Relativmessungen, um den *Gang* gewisser Größen verfolgen zu können.

Die Konstante in der Gleichung

$$\text{Tropfengewicht} = \text{konst. Oberflächenspannung},$$

welche bisher als nur von der Tropfzeit und vom Röhrenradius abhängig angenommen wurde, kann bei meinen Messungen, da hierbei außer den beiden erwähnten Größen auch die abtropfende Flüssigkeit (Quecksilber) stets dieselbe blieb, höchstens eine Funktion der Oberflächenspannung selbst sein, jedoch sicherlich eine sich sehr wenig mit der Oberflächenspannung

1) G. Kučera, Habilitationsschrift. Leipzig 1903; Ann. d. Phys. **11**. p. 529 u. 698. 1903.

2) G. Kučera, l. c. p. 16; l. c. p. 531.

Digitized by Google

ändernde. Dies erhellt unter anderem auch aus meiner Berechnung der Umrechnungskonstante[1]) auf Grund der Meßresultate von Paschen, die mittels der Steighöhenmethode gewonnen sind, und mit den betreffenden meinigen die beste Übereinstimmung zeigen. Dieser Faktor, der im Mittel als 6,518 ausgerechnet wurde bei vier Oberflächenspannungen von ca. 32 mg/mm, und drei solchen von ca. 43 mg/mm, müßte bei getrennter Berechnung 6,55 bei $\alpha \sim 32$, und 6,49 bei $\alpha \sim 43$ heißen, würde also bei einer Veränderung der Oberflächenspannung um 34 Proz. selbst um weniger als 1 Proz. variieren. Da Paschen selbst schreibt, daß seine Einzelbeobachtungen um ca. 1 Proz. voneinander abwichen, habe ich diese *mögliche*, aber vorläufig noch nicht *erwiesene* Veränderlichkeit des Umwandlungsfaktors nicht berücksichtigt. Ist ja der Einfluß dieser Vernachlässigung auf die *einzigen* absoluten Werte der „physikalischen Konstanten", die ich in der zitierten Arbeit anzugeben mir erlaubt habe, kein irgendwie ins Gewicht fallender, „da es sich dabei um Zahlen handelt, die untereinander um höchstens 8 Proz. variieren"; deshalb „wird durch die Unsicherheit im Umwandlungsfaktor ihr absoluter Wert um ca. $^1/_2$ Proz. falsch sein können, aber die *Veränderungen* werden dadurch nicht im merklichen Maße berührt".[2]) Der einzige Effekt der Einführung des veränderlichen Faktors in die Rechnung wäre der, daß in der Fig. 7 p. 707 (Fig. 8, Habilitationsschrift p. 67) der Punkt für H_2O statt an der Abszissenachse um ca. 0,2 tiefer zu liegen käme. An den *Resultaten* der Arbeit wird dadurch gar nichts geändert, auch nicht durch die Arbeit der Herren Gouye und Perrot, die ich (Habilitationsschrift p. 17) selbst gebührend zitiere.

Ich hatte geglaubt behaupten zu dürfen, daß von mir „zum ersten Male die *kapillarelektrischen Phänomene* an vollständig frischen, sich immer erneuernden Quecksilberoberflächen studiert" wurden[3]), da ich bisher die zehn Zahlenangaben, die Hr. Cantor[4]) für die Oberflächenspannung von polarisiertem

1) G. Kučera, Habilitationsschrift p. 65; Ann. d. Phys. 11. p. 705.
2) G. Kučera, l. c. p. 66; l. c. p. 706.
3) G. Kučera, l. c. p. 20; l. c. p. 532.
4) M. Cantor, Wied. Ann. 47. p. 418. 1892.

Digitized by Google

Hg in 5 proz. H_2SO_4 macht und die ich gebührlich als „einige wenige, hierher gehörige Werte“ (Habilitationsschrift p. 15) zitiert habe, nicht für ein einigermaßen erschöpfendes *Studium der kapillarelektrischen Phänomene* gehalten hatte.

Dies glaubte ich anführen oder besser nochmals wiederholen zu müssen, um einer möglichen falschen Deutung der Ausführungen des Hrn. Feustel vorzubeugen.

Prag, Physik. Institut der böhmischen Universität,
Februar 1905.

(Eingegangen 24. Februar 1905.)

Digitized by Google

12. *Berichtigung; von G. Schmaltz.*

Bd. 16. p. 403. 1905 muß es heißen:

„Unter der Voraussetzung, daß die *Quadrate* der Radien dieser Kurven direkt proportional sind den Wärmeleitfähigkeiten in deren Richtung“ etc., wie sich aus der angezogenen theoretischen Untersuchung von Jannettaz, sowie der durchgeführten Rechnung unmittelbar ergibt.

(Eingegangen 9. März 1905.)

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

Digitized by Google

1905. № 5.

ANNALEN DER PHYSIK.

VIERTE FOLGE. BAND 16.

1. *Das Bogenspektrum des Mangans; von Carl Fritsch.*

Der Zweck der vorliegenden Untersuchung ist, das Bogenspektrum des Mangans so genau, wie es mit den zurzeit vorhandenen apparativen und methodischen Hilfsmitteln möglich ist, festzulegen.

Die Neumessung dieses Spektrums dürfte um so erwünschter sein, als es in den größeren, die Bogenspektren behandelnden Publikationen, wie in denen von Kayser und Runge, Eder und Valenta u. a. m. nicht mit untersucht ist; in den Hasselbergschen Messungen „Über die Spektra der Metalle im elektrischen Flammenbogen“ sind die Wellenlängen nur zwischen 5862 und 3464 Å.-E. mitgeteilt, es fehlt also ein großer Teil des ultravioletten Spektralbereichs, der bei Anwendung Rowlandscher Konkavgitter leicht zugänglich ist. In den Messungen Exner und Haschecks ist das in vorliegendem mitgemessene Stück zwischen 5700 und 4800 nicht mit aufgenommen.

Hasselbergs[1]) sowie Exner und Haschecks Messungen sind mit einer geringeren Dispersion ausgeführt als die vorliegenden, so daß auch deren Wiederholung gerechtfertigt erscheint.

Ältere Messungen, die vor den angeführten liegen, wie die von Huggins[2]), Thalén[3]), Ångström[4]), Lecoq de Boisbaudran[5]), Lockyer[6]), Liveing und Dewar[7]) und Cornu[8])

1) B. Hasselberg, Kongl. Svenska Vetenskaps-Akademiens Handlingar **30.** Nr. 2. Spektrum des Mangans.

2) W. Huggins, Phil. Trans. **154.** p. 139. 1864.

3) R. Thalén, Nova acta Soc. Upsala (III) **6.** 1868.

4) K. Ångström, Recherches sur le spectre solaire. Upsala 1868.

5) L. de Boisbaudran, Spectres lumineux. Paris 1874.

6) A. Lockyer, Phil. Trans. **153.** p. 270. 1873.

7) G. D. Liveing u. J. Dewar, Proc. Roy. Soc. **29.** p. 402. 1879.

8) A. Cornu, Spectre Normale du Soleil. Paris 1881; Journ. de l'école polytechnique **53.** 1883.

haben, soweit sie sich nur auf Festlegung von Zahlenmaterial von Wellenlängen beziehen, wohl nur noch ein historisches Interesse. Hierbei sind natürlich die Rowlandschen Messungen, die der Bearbeitung des Sonnenspektrums zur Identifizierung der Linien vorausgegangen sein müssen, ausgenommen. Dieselben sind jedoch, soweit mir bekannt, nicht im Zusammenhang publiziert.

Das Funkenspektrum ist in letzter Zeit von Exner und Haschek zwischen 2215 und 4703 Å.-E.[1]) und von Lohse[2]) zwischen 3439 und 4018 Å.-E. gemessen worden.

Die zu vorliegenden Bestimmungen ausgemessenen photographischen Aufnahmen wurden mit dem der Königl. Preuß. Akademie der Wissenschaften gehörenden im physikalischen Institute der Bonner Universität aufgestellten großen auf Rowlands zweiter Maschine geteilten Konkavgitter von 6,5 m Krümmungsradius angefertigt.

Das Gitter war in der bekannten Rowlandschen Dreiecksaufstellung montiert.

Die Behandlung der Platten — gewöhnlicher sowie orthochromatischer Gelatineemulsionsplatten von Dr. Schleussner in Frankfurt a. M. — war die allgemein übliche. Entwickelt wurde mit Ortol. Die Definition der Linien war durchweg erreichbar vorzüglich; gegen das rote Ende des Spektrums hin waren die Linien, wie dies ja immer der Fall und auch theoretisch begründet ist, etwas breiter als in den übrigen Teilen.

Als Material wurden 2 g Mangan von C. A. F. Kahlbaum, Berlin, benutzt.

Der Bogen brannte stets ruhig und ein zwei- bis dreimaliges Beschicken desselben mit einer minimalen Menge Substanz war gewöhnlich für eine Aufnahme ausreichend.

Als Normalen wurden durchweg in das auszumessende Spektrum mit hineinphotographierte Eisenlinien benutzt, und zwar zwischen 2300 und 4494 Å.-E. die neubestimmten

1) F. Exner u. E. Haschek, Wellenlängentabellen für spektralanalytische Untersuchungen auf Grund der ultravioletten Funkenspektren der Elemente 2. p. 87 ff. Leipzig und Wien 1902.

2) P. Lohse, Funkenspektra einiger Metalle. Publikationen des astrophysikalischen Observatoriums zu Potsdam Nr. 41. p. 141 ff. 1902.

Digitized by Google

Kayserschen Normalen[1]), die wohl in diesem Spektralbereich das in sich ausgeglichenste Zahlenmaterial bilden dürften.

Von 4494 Å.-E. nach Rot hin sind leider keine Kayserschen Normalen vorhanden. Auf die Rowlandschen Bestimmungen des Eisenbogenspektrums[2]) konnte nicht zurückgegriffen werden, da einerseits zu wenig Linien darin angegeben sind, andererseits diese sich nicht gleichförmig über das Spektrum verteilen.

Die von Rowland im Sonnenspektrum[3]) mitgeteilten Eisenlinien zu verwenden, dürfte nunmehr auf prinzipielle Bedenken stoßen. Auf keinen Fall dürfen für die Wellenlängen des Bogens die der entsprechenden Fraunhoferschen Linien gesetzt werden.

L. E. Jewell[4]) fand, daß große Differenzen zwischen seinen Messungen im Bogenspektrum und im Sonnenspektrum vorhanden waren. Rowland wollte, wie aus Jewells Publikation hervorgeht, nicht an das wirkliche Vorhandensein der Differenzen glauben und schrieb die Verschiedenheiten einer Bewegung der Gitteraufstellung oder einer Plattenverschiebung zu, während vom Sonnenspektrum auf das Bogenspektrum übergegangen wurde. Die Verschiebungen wurden demgemäß behandelt; Jewell äußert sich wie folgt hierüber: As Prof. Rowland was not convinced that the displacement was due to any other cause than the accidental movement of the apparatus, when changing from the spectrum of the Sun to that of the arc, the displacement was treated as due to this cause, and the wavelengths of all metallic lines corrected for the average displacement of the stronger „impurity lines" (generally iron) upon the plate, thus reducing them to an approximate agreement whith the corresponding solar lines.

Jewell verfolgte diese Vorgänge weiter und bestätigte auf Grund von Messungen, die mit äußerster Exaktheit ausgeführt wurden, die Tatsache, daß die vom Bogen emittierten

1) H. Kayser, Ann. d. Phys. 3. p. 195. 1900.

2) H. A. Rowland, A new table of standard wave lengths. Astronomy and Astrophysics p. 321 ff. 1893.

3) H. A. Rowland, Preliminary table of solar spectrum wave lengths. Chicago 1896, auch Astrophys. Journ.

4) L. E. Jewell, Astrophys. Journ. 3. p. 89. 1896.

Digitized by Google

Wellenlängen tatsächlich von denen der entsprechenden Fraunhoferschen Linien verschieden sind.

Die Linien des Sonnenspektrums sind einseitig verschoben. Jewell glaubte diese Verschiebungen verschiedenen Versuchsbedingungen, Temperatur, Dichtigkeit, Druck etc. zuschreiben zu sollen.

Humphreys und Mohler[1]) geben in einer Reihe von Arbeiten, im Anschluß an die Untersuchungen Jewells quantitative Messungen und suchen die Versuchsbedingung, in der die Verschiebung ihre Erklärung finden könnte. Die quantitativen Angaben von Humphreys und Mohler bestätigen Jewells Messungen in jeder Hinsicht. Als Grund der Linienverschiebung werden starke Druckdifferenzen ermittelt. Die in der ersten der zitierten Arbeiten untersuchten Drucke schwanken zwischen 4,5 und 14,5 Atm. und es ergeben sich beispielsweise gerade für die als Normalen verwendeten Eisenlinien Verschiebungen von 8—35 Tausendstel Å.-E. Bei anderen Elementen ist der Einfluß des Druckes noch bedeutend größer, z. B.: bei Ca bis zu 0,080 Å.-E., bei Zn bis zu 0,082 Å.-E. Auf diese Arbeiten aufbauend ermitteln dann Jewell, Humphreys und Mohler[2]) in einer gemeinsamen Publikation die Drucke in der umkehrenden Schicht der Sonnenatmosphäre, unter denen die absorbierenden Dämpfe stehen. Unter der Annahme, daß die Sonnenatmosphäre relativ ruhig ist und daß die Linienverschiebungen ihren Grund einzig und allein im Drucke haben, finden sie Drucke, unter denen die umkehrende Schicht steht, bis zu 7 Atm., was nach den anderen angeführten Arbeiten Linienverschiebungen bis zu 0,053 Å.-E. ergeben könnte, speziell bei den dort gemessenen Eisenlinien bis zu 0,017.

Ein Grund, anzunehmen, daß sich der Einfluß des Druckes bei der Absorption anders verhalten sollte wie bei der Emission, ist nicht vorhanden. Eine experimentelle Bestätigung dieser Hypothese wäre indessen noch sehr erwünscht.

Huff[3]) hat dann noch die Druckverschiebung der Cd-

1) W. J. Humphreys u. J. F. Mohler, Astrophys. Journ. **3.** p. 114. 1896; **4.** p. 249. 1896; l. c. p. 175.

2) L. E. Jewell, W. J. Humphreys u. J. F. Mohler, Astrophys. Journ. **3.** p. 138. 1896.

3) W. B. Huff, Astrophys. Journ. **16.** p. 27. 1902.

Digitized by Google

Linie 4800 gemessen und qualitativ mit den vorher angeführten in Übereinstimmung gefunden.

Alle die zitierten Arbeiten ergaben in ihren quantitativen Resultaten durchaus die Unzulässigkeit, die für Fraunhofersche Linien von Rowland mitgeteilten Zahlen für die entsprechenden Normalen aus dem Bogenspektrum zu setzen.

Perot und Fabry[1]) kommen auf anderem Wege wie die oben erwähnten Autoren zu den gleichen Resultaten.

Die nach dem Interferentialverfahren gewonnenen und auch in vorliegender Arbeit verwendeten Zahlen dürften wohl zu den einwandfreisten relativen Bestimmungen von Wellenlängen gehören, die bis jetzt existieren.

In einer Erwiderung gegen die Arbeit Bells[2]), der die nach der Interferentialmethode und durch Bestimmungen mit dem Gitter gewonnenen Werte von Wellenlängen einer eingehenden Kritik unterzieht, finden Perot und Fabry[3]) die Grundursache der Diskordanz zwischen den von Rowland und von ihnen gemessenen Werten weniger in der Verschiedenheit der Methode als vielmehr in der Verschiedenheit der Lichtquellen (Sonne, Vakuumbogen) und führen hierbei speziell die Messungen Jewells als beweisend an.

Gleichzeitig erwähnen die Verfasser, daß die Abweichungen zwischen den Messungen von Rowland und den ihrigen nicht beliebig verteilt, sondern offenbar systematischer Natur sind, ein Resultat, das auch Eberhardt[4]) bestätigt. Eberhardt basiert dabei seine Vergleiche auf Bestimmungen von Müller und Kempf[5]) (ca. 300 Sonnenlinien zwischen 6700 und 4500 Å.-E. wurden gemessen) und findet eine gute Übereinstimmung seiner graphischen Darstellung mit der Kurve, aus der Perot und Fabry ihre Schlüsse ziehen. —

Die Arbeit von Perot und Fabry sowie speziell die Tatsache, daß die Verteilung der Fehler in Rowlands Zahlen-

1) A. Perot u. C. Fabry, Compt. rend. **133.** p. 153. 1901.
2) L. Bell, Astrophys. Journ. **15.** p. 157. 1902.
3) A. Perot u. C. Fabry, Astrophys. Journ. **16.** p. 37. 1902.
4) G. Eberhardt, Astrophys. Journ. **17.** p. 141. 1903.
5) G. Müller u. P. Kempf, Publikationen des astrophysikalischen Observatoriums zu Potsdam **8.** p. 51.

Digitized by Google

material eine systematische ist, hat zu neueren eingehenderen Kritiken Anlaß gegeben.

Hartmann[1]) schlägt ein kompliziertes Korrektionsverfahren vor, indem er im wesentlichen die Rowlandschen Zahlen beibehält.

Kayser[2]) möchte diesen Weg nur im äußersten Notfall betreten sehen und schlägt, nachdem auch er die Rowlandschen Zahlen einer Kritik unterzogen hat, vor, tabula rasa zu machen und ein ganz neues richtiges System zu schaffen, an das dann die spektroskopischen Messungen angeschlossen werden können. Indem Kayser nun den Weg prüft, der hierbei eventuell zu beschreiten wäre, kommt er zu dem wichtigen Resultat, daß die von Rowland verwendete Koinzidenzmethode bei Anwendung von zwei sonst vorzüglichen Gittern falsche Resultate liefert.

Aus allen diesen Gründen und den Zweifeln, die Rowlands Zahlen entgegengebracht werden, wurden in vorliegender Messung Rowlands Zahlen nicht verwendet, sondern die von Fabry und Perot.

In der oben angeführten Arbeit[3]) sind die Wellenlängen von 17 Eisenlinien des Bogens an den von Michelson[4]) gefundenen Wert für die grüne Kadmiumlinie (5085.8240 Å.-E.) angeschlossen. Dieselben sind neben der Bestimmung Michelsons selbst wohl das beste und einwandfreiste zurzeit vorliegende spektroskopische Zahlenmaterial.

Die 17 Linien verteilen sich gleichmäßig über den zu untersuchenden Spektralbereich und sind aus diesem Grunde sehr zum Anschließen von Interpolationen zu empfehlen. Sie sind in der Photographie durchweg scharf und vorzüglich definiert.

Die vorliegenden Zahlen wären somit an zwei Grundnormalen angeschlossen, an den von Rowland angenommenen Wert für die D_1-Linie, auf dem die Kayserschen Zahlen be-

1) J. Hartmann, Zeitschr. f. wiss. Photographie **1.** p. 215. 1903; **2.** p. 164. 1904.

2) H. Kayser, Zeitschr. f. wiss. Photographie **2.** p. 49. 1904.

3) A. Perot u. C. Fabry, Ann. chim. phys. **25.** (VII.) p. 98. 1902.

4) A. A. Michelson, Mém. du Bur. internat. des poids et mesures II. p. 1—237. 1895; Compt. rend. **116.** p. 790. 1893.

Digitized by Google

ruhen, und an die Michelsonsche grüne Kadmiumlinie, eine Tatsache, die einerseits prinzipiell gegen eine einheitliche Bearbeitung des Spektrums spräche, andererseits aber speziell bei dem Aufsuchen von Gesetzmäßigkeiten, Serien etc. direkt störend wirken könnte. Es mußte deshalb eine Umrechnung der Wellenlängen, die auf die Perot und Fabryschen Bestimmungen aufgebaut waren, stattfinden, um die Einheitlichkeit in der Bestimmung zu wahren. Letzteres konnte, da auch von Perot und Fabry eine D-Linienbestimmung vorliegt, leicht geschehen.

Es wurde das Verhältnis

$$\frac{D_1 \text{ Rowland}}{D_1 \text{ Perot u. Fabry}}$$

gebildet und mittels des sich hieraus ergebenden Wertes die auf Perot und Fabry bezogenen Zahlen mit denen auf den Kayserschen Normalen beruhenden auf eine gemeinsame Basis gebracht.

$$\frac{D_1 \text{ Rowland}}{D_1 \text{ Perot u. Fabry}} = \frac{5896.156}{5895.932} = 1{,}00003799.$$

Hartmann schlägt einen ähnlichen Weg vor, indem er das Mittel aus 33 von Perot und Fabry für Sonnenlinien gegebenen Quotienten 1,0000340 zur Umrechnung benutzt.

Die folgende Tabelle gibt die Werte der benutzten 17 Eisenlinien, wie sie Perot und Fabry angegeben und umgerechnet auf Rowland:

P. u. F.	Umgerechnet auf D_1 R.	P. u. F.	Umgerechnet auf D_1 R.
4736.785	4736.964	5506.788	5506.992
4859.763	4859.948	5586.775	5586.987
5001.887	5002.077	5615.657	5615.870
5083.845	5083.538	5763.0,23	5763.242
5232.954	5233.153	6065.489	6065.719
5302.321	5302.522	6230.733	6230.970
5434.525	5434.731	6494.992	6495.239

Damit nun, falls nach Kaysers Vorschlag ein neues System von Normalen geschaffen werden sollte oder bei irgendwelchen Einwänden (Verwendung zweier Grundnormalen etc.) das hier mitgeteilte Zahlenmaterial seinen Wert nicht verliert

Digitized by Google

und nach Möglichkeit auf ein anderes System umgerechnet werden kann, geben die folgenden Zahlen die verwendeten Normalen, an die die jeweilig dazwischenliegenden Manganlinien angeschlossen sind: 5763.242, 5506.992, 5233.153, 5002.077, 4859.948, 4736.964, 4494.755, 4352.910. Die Linien zwischen 4351.738 bis 4190.122 sind angeschlossen an 4407.894 und 4185.054, 4185.054, 3973.816, 3969.411, 3720.083, 3521.415, 3306.106, 3151.460. Von hier ab ist eine Durchrechnung, der eine zweimalige Ablesung am Komparator entspricht, angeschlossen an 3151.460, 2881.693, 2644.085, 2457.686, 2527.525, 2331.384; eine zweite ebensolche an 3151.460, 2969.485, 2970.227, 2727.632, 2457.686. Aus diesen beiden Durchrechnungen wurde dann das Mittel genommen.

Die Intensitäten wurden von 1 bis 6 (1 als schwächste) geschätzt, und zwar für jede Linie mindestens zweimal. Die Übereinstimmung der Schätzungen war gut; da, wo die Zahlen nicht die gleichen waren, sind beide mitgeteilt.

Der größte Wert wurde auf die Beseitigung von Fehlern gelegt.

Letztere können ihrem Wesen nach in zwei Gruppen geteilt werden: einerseits können die mitgeteilten Zahlen nicht richtig sein, weil 1. das Spektrum nicht vollkommen normal ist, 2. bei jeder Linie Messungsfehler gemacht sind, 3. die Normalen, auf die die Interpolationen bezogen sind, Fehler haben, 4. weil die Schraube des Komparators fortschreitende oder starke periodische Fehler hat; andererseits aber bleibt immer die Frage offen, ob die mitgeteilte Linie dem in der Untersuchung maßgebenden Elemente wirklich zukommt oder einer mehr oder weniger zufälligen Verunreinigung.

Die Korrekturen der Wellenlängen wurden in dem Spektralbereich, dem die Kayserschen Normalen zugrunde gelegt waren, nach dem von Kayser gegebenen Kurvenverfahren vorgenommen.

In dem Bereiche, wo Perot und Fabrysche Werte benutzt wurden, lag der Elimination der Fehler der Hauptsache nach eine mir von Hrn. Prof. Mönnichmeyer gütigst zur Verfügung gestellte Tabelle der fortschreitenden Fehler der Schraube des verwendeten Komparators zugrunde. Beide

Digitized by Google

Fehlerkurven, die Kaysersche sowie die ebenerwähnte deckten sich im wesentlichen mit zu erwartender Genauigkeit und wurden zwischen den Kayserschen Normalen häufig zusammen bestimmt. Persönliche Fehler wurden durch Wiederholung der Einzelmessung nach Möglichkeit zu beseitigen gesucht.

Fast jeder neu mitgeteilten Zahl liegen 4—6 Ablesungen am Komparator zugrunde, weitaus der Mehrzahl sechs.

Größere Schwierigkeiten bietet es, die Zugehörigkeit der Linien zum Elemente mit Sicherheit zu konstatieren. Nachdem die neuen Linien auf der Platte durch Aussortieren von den Eisenlinien und sonstigen in beiden Plattenhälften vorkommenden getrennt waren, wurden sie noch einer eingehenden Prüfung unterworfen, die auf Grund von handschriftlich vorliegenden Tabellen, die mir Hr. Prof. Kayser teils gütigst zur Verfügung stellte, teils ich mir selbst anfertigte, vorgenommen wurde; ebenso wurde noch eine ähnliche Vergleichung mit den Zahlen von Exner und Haschek durchgeführt.

Eine schwache Stelle bleibt auch in dieser Messung, wie in allen anderen von Bogenspektren, bei denen Kohlen als Träger der Substanz verwendet wurden, die Unsicherheit der Messung innerhalb der Kohlenbanden. Eine unsichere Stelle ist außerdem noch in der Gegend von 5700 nach kürzeren Wellenlängen zu, wo sich ein wahrscheinlich dem Mn oder MnO zuzuschreibendes Bandenspektrum, das auch schon Hasselberg bemerkte, über das Linienspektrum lagert.

„Serien sind für das Element Mangan zwei von Kayser und Runge[1]) gefunden, die Triplets besitzen und den Charakter von Nebenserien haben, die an derselben Stelle auslaufen. In der Tabelle p. 802 sind die Messungen von Kayser und Runge enthalten."

„Die Formeln lauten":

1. Nebenserie: $10^8 \lambda^{-1} = 41223.86 - 125299\, n^{-2} - 1377549\, n^{-4}$,
$\nu_1 = 172.07, \quad \nu_2 = 129.14.$

2. Nebenserie: $10^8 \lambda^{-1} = 41222.15 - 119890\, n^{-2} - 580770\, n^{-4}$,
$\nu_1 = 173.78, \quad \nu_2 = 129.14.$

1) H. Kayser u. C. Runge, Handb. d. Spektroskopie 2. p. 551. 1902; vgl. auch Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. zu Berlin 1894.

Digitized by Google

λ	1. Nebenserie n	Abweich.	2. Nebenserie n	Abweich.
4823.68				0,00
4783.58			3	−0,01
4754.21				−0,01
3569.95		0,00		
3548.16	4	+0,01		
3531.95		−0,02		
3178.59				−0,01
3161.14			4	0,00
3148.29				0,00
2940.49		−0,01		
2925.67	5	−0,03		
2914.72		−0,04		
2726.27		+0,02		
2713.47	6	−0,05		
2704.08		+0,03		

„Das erste Triplet der ersten Nebenserie besteht auch hier aus mehrfachen Linien, die Anordnung scheint aber noch verwickelter zu sein als bei den Elementen der zweiten Mendelejeffschen Kolonne."

Die Tabellen enthalten in der ersten Kolumne die neubestimmten Wellenlängen, in der zweiten R. S. (Rowlands Sonne) bezeichneten die Werte aus der Preliminary table of solar spectrum wave lengths, in R. B. (Rowlands Messungen im Bogen) die Werte aus Rowlands new table of standard wave lengths (Astronomy and Astrophysics **12**. p. 321 ff. 1893); unter H. und E. H. sind die Zahlen von Hasselberg bez. von Exner und Haschek eingetragen.

In den Kolumnen hinter den Wellenlängen sind die Intensitäten und Beschreibungen in den Bezeichnungen, wie sie von den jeweiligen Berechnern selbst gegeben werden, eingeordnet. Hinter den Rowlandschen Sonnenlinien R. S. sind keine Intensitäten geführt. Die daselbst ohne * aufgeführten Linien sind die, die Rowland selbst für Manganlinien hält und in der Preliminary table mit Mn bezeichnet; die Wellenlängen in R. S. mit * sind solche, die nach meinen Messungen oder nach denen Hasselbergs und Exner und Haschecks vielleicht Manganlinien sein können.

Digitized by Google

Die letzte Kolumne enthält Bemerkungen, das Aussehen der Linien, Umkehrungen etc. betreffend, sowie die Elemente, denen die Wellenlängen nach Meinung der anderen Berechner zuzuordnen sind. Die Anfangsbuchstaben des betreffenden Namens sind in der () angegeben, meist Rowland. An einigen Stellen, wo die älteren Messungen übereinstimmen, gegen meine Bestimmung jedoch stärkere Differenzen zeigen und die letzteren in Mißkredit bringen könnten, ist noch einmal besonders mitgeteilt, wie viele Ablesungen am Komparator zugrunde liegen. Wahrscheinlich sind hier verschiedene Linien gemessen.

Eine nach den gleichen Gesichtspunkten durchgeführte Messung des Bogenspektrums des Titans liegt in der Rechnung auch bereits fertig vor und ich hoffe, diese in Kürze folgen lassen zu können.

Hrn. Prof. Kayser erlaube ich mir auch an dieser Stelle noch einmal für die große Liberalität, mit der er mir die Mittel zu vorliegender Untersuchung zur Verfügung stellte, ergebenst zu danken.

Digitized by Google

804		R. S.		R. B.		H.		E. H.		
5748.750	2	737	*							
41.629	2									
38.463	4	453	*			49	2			
37.		910								A. Mn. (R.)
26.801	1									diffus.
26.088	2									
23.982	2	989	*							
20.426	2									diffus.
18.468	2									diffus.
16.175	1									
00.742	4	738	*							
5698.561	3	555								Fe. Cr. (R.)
87.285	1									
81.545	2									
77.533	2									
76.331	2									
76.061	1									
70.891	1									
70.506	1									
58.636	2									
51.429	1									
42.563	4									
35.318	1									
29.239	1	261	*							
28.085	1	087	*							
26.414	4									
23.792	1									
22.144	1									
20.240	1	250	*							
13.574	1									
13.228	1									
11.976	1									
08.828	2									
07.529	3									
06.502	1									
02.244	3									
00.033	1									
5599.100	1									
97.708	1									
97.124	1									

Digitized by Google

5596.202	1									diffus.
95.454	1									
93.368	1									
91.649	1									
89.984	1									
86.169	1									
83.789	1									
80.497	1									
75.437	3									
73.884	5	876	*			94	2.3			
73.		272	*			27	2			
67.928	6									
57.885	1									diffus.
56.						09	1			
55.947	3	951	*							
52.612	5					75	1			
52.194	6	193				24	2.3			
43.641	3	626	*							
42.325	1									
41.667	2									
38.		025				07	3.4			
37.962	6	928								
36.672	1	679	*							
35.		778	*			77	2			
33.327	2									
32.446	1									diffus.
22.429	1	407	*							
20.700	3.4	727	*							
17.		034				05	3.4			
16.977	6	950								
15.						06	1+			
14.931	3.4	902	*							
13.250	3									
11.500	1.2									diffus.
10.386	1									
06.099	6	095				15	2.3			
04.411	4	431	*			53	1.2			
5497.730	1	735	*			67	1+			Fe (R.) ? Fe.
96.141	2	119	*			23	1			
87.029	1.2									

Digitized by Google

		R. S.		R. B.		H.		E. H.	
5482.234	1								
82.079	1	078	*						
81.607	6	652	*			67	3		Fe Ti (R.)
70.		883				86	3.4		
70.831	6	802							
66.624	3	609							Fe (R.)
58.815	1								
57.		701							
57.633	6	640				71	2		
47.786	2								
46.783	1	797	*						Ti (R.)
46.170	1.2								
44.288	1	300	*						
39.447	1								
33.473	6					67	2		nur einmal gemesse
32.754	6	753				75	2.3		
27.375	2								
26.343	2								
25.927	3								
24.761	2	761	*						
20.		613							
20.540	6	510				58	4		
19.298	1	313	*						A ? (R.)
18.305	1								
17.590	1								
13.913	6	889				94	2.3		
12.969	1	997							
12.446	1								
07.		688							
07.616	4	587				63	3.4		
06.		388	*			32	1+		
05.084	1.2								
02.733	2								
5399.721	6	675				72	3		
94.		913				88	3		
94.849	5.6	839							
88.679	4.5	713	*			76	1.2		aus 6 Messgn.
77.		800				83	3		
77.						46	1.2		
77.351	4								

Digitized by Google

		R. S.		R. B.		H.		E. H.		
5375.483	2.3	516	*							
74.585	1.2									
64.642	2	615	*							
61.824	1	813	*							
58.818	1									
53.902	1									
50.030	6	059				08	1			
48.240	3.4	259	*			31	1+			
46.554	3									
44.624	5.6	646				66	1.2			
41.178	6	337				22	4.5			? verschied. Lin. gem.
38.410	1									
36.373	1	356	*							
35.889	2									
35.023	1	050	*							Co (R.)
31.574	1									
24.						53	1.2			
21.		976								
17.						33	1			
14.079	1									diffus.
13.590	1	587	*							diffus Co (R.)
12.071	1									diffus.
11.579	1									diffus.
09.099	3					16	1.2			diffus.
5299.002	3	005	*			09	1			diffus.
98.114	2					13	1			diffus.
93.129	1									
89.623	2									diffus.
89.082	1									
79.191	1									
74.403	1	408	*							
68.407	1									
60.939	4	945	*			61.00	1+			
55.512	5.6	492				51	2.3			
51.656	1									
51.576	1									
49.542	1									
34.470	1									
01.328	1									
5197.360	4	332				44	1+			Ni, Mn. (R.)

Digitized by Google

		R. S.		R. B.		H.		E. H.	
5196.748	6	741				77	2.3		
85.233	1								
83.886	5								
80.431	1								
77.248	1								
72.867	4	856							Mg. (R.)
51.		112				14	2.3		
49.318	4					40	1.2		C (R.) aus 6 Messungen
24.566	1	560	*						
18.113	5	112	*			15	2		
04.691	1								
5097.184	2	175							? Ni Ni (R.)
91.164	2	146	*						
86.955	3.4	947	*			87.02	1+		
78.512	1	541	*						diffus.
74.758	3					97	2		? Fe. aus 6 Messungen
42.749	2					86	1		aus 6 Messungen
30.810	4	817	*			86	1 +		
29.992	3.4	994	*			30.02	1.2		
23.403	1								diffus. Fe (R.)
22.218	1	240	*			26	1+		
17.817	3								„
10.524	3	506	*			58	1.2		
05.		347							
05.091	3.4					10	2		
4999.602	1								
85.985	3					98	1.2		
74.607	3					60	1.2		
66.091	2	036				02	2.3		aus 4 Messgn.
52.612	2	635	*						
42.653	2	660	*						
34.		277				25	2.3		Ba (R.)
17.744	1								
00.965	2					01.00	1		
4889.						12	1		
81.		904	*			87	1		
62.261	4					28	2+		
58.695	3	675	*						
58.031	3								
57.061	3	082	*						

Digitized by Google

		R. S.		R. B.		H.		E. H.		
4856.842	2									
54.997	2					55.01	1			
54.809	3	809	*			76	1.2			
48.719	3									
44.521	4.5	408				47	2			aus 4 Messgu.
42.701	2.3									
41.014	3.4									
40.433	3.4	449	*			40	1			Co (R.)
27.072	3.4					10	1			
25.770	4	787	*			80	1			
23.688	6	697		715	10	71	5			stark verbreitert
23.522	3									
18.473	1.2									
17.109	1									
07.364	2									
06.702	2									
01.041	1	027	*							
4796.882	2.3									
93.802	1									
93.438	1									
88.409	2.3	403	*							
83.614	6	613		607	10	60	5			verbreitert
83.131	4.6									
79.341	2									
71.845	2									
70.816	1.2									
68.277	3	276	*							Co (R.)
67.335	3	339	*							Fe ? (R.)
66.617	4	621				58	3.4			
66.027	5.6	050				02	3.4			
64.246	3.4									
62.525	6	567				54	4			verbr.
61.714	6	718				68	3.4			
56.972	2									
54.246	6	225				23	5			verbr.
49.457	1.2	443	*							
44.384	2									
44.012	2	008	*							
39.272	6	291				27	3			
37.340	4									

Digitized by Google

810		R. S.	R. B.	H.	E. H.		
4730.539	2						
27.662	6	676		63	3.4		
09.911	6	896		87	3.4		
06.059	2.3						
01.337	5	345		30	2		
4693.195	1						
87.185	3						
71.885	4	858		86	2	89	1
67.663	5						
63.832	1						
58.998	2.3						
56.438	2.3						
45.250	3						
43.005	4.5	005	*	01	1		
31.356	1	385	*				
27.958	3			99	1		
26.761	6	718		74	2	69	2
10.206	3						
07.				80	1.2		
05.577	5.6	536		55	2.3	52	2
00.485	1.2						
4599.149	2.3						
95.		540	*	51	1.2		Fe (R.)
86.327	4	315	*	30	1+		
83.234	2						
83.012	3	011	*				
82.035	3	007	*				
79.904	4.5						
75.623	4	600	*				
74.709	2						? Cr.
73.842	2	828	*				
73.613	1						
72.955	3						
60.711	3	740	*				
60.652	3						
49.877	2.3						
48.766	5	756	*	75	2	71	1
45.449	2.3						
44.604	5			61	1.2	59	1
42.627	5	600	*	62	2	61	1 Fe (R.)

Digitized by Google

		R. S.		R. B.		H.		E. H.		
4540.414	3									
38.636	3	634	*							
34.653	4	646	*			72	1			
30.003	1	020	*			01	1+			Cr. (R.)
29.979	3.4									
23.576	4	572				58	1.2	60	1	
06.917	1	907	*							
04.051	3	042				03	2—	05	1	
02.399	6	388				38	3.4	40	4	
01.		264								Cr. Mn. (R.)
00.		122								
4499.096	5.6	066				06	3.4	09	4	
96.815	5	826	*			82	1.2	81	1	
96.		676								
91.805	5	823				86	2	81	1	Cr. Mn. (R.)
90.271	6	253				28	3.4	27	3	Mn.-Fe (R.)
79.570	4.5	553				59	2	54	1	
77.416	3	397	*							
74.761	3									
72.983	6	967				92	3	98	3	diffus.
70.300	6	300				31	3	33	3	„
64.864	6	844				86	3.4	88	4	„
62.308	6	165				17	4	20	8	„ a.4 Mgn.Mn.Fe (R.)
61.296	6	242				25	3.4	30	4	„
60.512	6	462				55	2.3	59	2	
58.506	6	409				43	3.4	48	5	diffus.
57.761	6	712				71	3	76	4	
57.217	6	207				22	3	22	3	diffus.
56.046	6	55.980				05	3	02	3	„
55.508	6	485				50	3	51	3	„ Mn.Ti (R.) Ti (E.H.)
55.189	6	193				19	3	20	3	„
53.206	6	171				16	3	19	3	„
52.703	5					73	1.2	68	1	„
51.776	6	752				75	3.4	78	5	„
49.646	3	630	*							
48.753	3									
47.348	5	302				32	1.2	30	1	Mn. Fe (R.)
36.591	6	516				52	3	52	3	aus 6 Messgn.
36.192	4.5	162	*			24	1.2	23	1	aus 6 Messgn.
32.116	3									? Ba

Digitized by Google

812		R. S.		R. B.		H.		E. H.		
4419.976	6	944				96	2	93	1	
15.401	6	414	*							
15.002	6	047				06	3	04	3	aus 4 Messgn.
12.076	6	043				06	2	04	2	diffus.
10.690	3	683	*							Ni (R.)
08.256	4	236	*			28	1.2	26	1	
04.930	6	927	*							? Fe. Fe (R.)
4396.014	2	008	*							Ti (R.)
92.086	1									
89.932	4.5	930				95	1.2	91	1	Mn. Ni (R.)
88.280	3	260				27	?			
83.677	6									diffus. ? Fe.
82.836	6	847				80	1.2	82	1	
82.		045								
81.905	5					87	2	87	1	aus 6 Messgn.
75.133	6	103				10	2	10	1	V. Mn. (R.)
60.012	3.4									
59.811	2	784	*							Cr. (R.)
51.738	1									
47.732	1.2	705	*							
41.911	2	880	*							
39.028	3.4									
37.596	4	569				57	1+	55	1+	
36.064	2	076	*							
29.604	1.2									
29.488	3									
28.847	1.2									
26.						35				
23.570	4					59		57	1	
21.342	3.4					36				
18.		817								Ca. Mn. ? (R.)
14.586	1.2									
12.735	6	723				70	2.3	71	2	
05.838	3					84	1			
03.361	1									
00.		376				35	1.2	35	1	
4290.277	4					29	1			
87.905	2									
84.253	6	223				22	2.3	25	2	Mn. V. (R.)
82.931	2.3	952	*							

Digitized by Google

		R. S.		R. B.		H.		E. H.		
4281.287	6	257				27	3	30	3	
78.832	4.5	843	*			85	1.2	82	1	
70.357	2									
66.076	6	081				08	3	10	3	
61.446	4.5	496				45	1.2	48	1	Cr. Mn. (R.)
59.443	3	460	*							
59.166	4									
58.		477	*			48	1			Fe (R.)
57.832	5.6	815				80	3	83	3	
44.121	2									
39.		890				88	3	90	3	
35.388	6	450				45	3	41	10	
35.		298				28	3			
33.		328								Mn. Fe (R.)
30.435	2.3					47	1			
30.353	4					31	1			
26.917	4	904	*							Ca (R.)
21.721	1.2	737	*							Cr. (R.)
20.807	5	738				79	2.3	79	1	
18.499	1									
18.271	2									
15.								13	1	
12.						64	1			
11.841	4.5	899				90	2	90	1	aus 4 Messgn. Mn.C.(R.)
01.932	4	869				88	2	90	1	Fe. Ni. Mn. (R.)
4190.122	4	147				15	2	16	2	aus 4 Messgn.
76.770	3	739				73	2.3	73	2	„ „ „ Fe Mn. (R.)
71.		854								Cr. La. Mn. Ni. Fe. (R.)
57.		167				21	1.2	12	1	
55.635	4					68	1.2	65	1	
51.146	3	129	*			16	1.2			Zr Ti (R.)
48.950	6	948				94	2.3	96	2	
47.		645				65	2	71	2	
41.197	5.6	208				18	2.3	25	2	
40.338	4	316	*			35	1			
37.		428				40	2—	45	1	Ti. Mn. (R.)
35.181	4	191				13	2.3	20	2	
34.						77	2—	78	1	
32.		435	*			45	1			
31.599	4	606	*			60	1	62	1+	

Digitized by Google

		R. S.		R. B.		H.		E. H.		
4131.239	5	271				26	2.3	30	2	aus 4 Messgn.
23.682	4	664				68	1.2	71	1	
23.390	4	384	*			41	1.2	49	1	La (R.)
22.846	4					92	1.2	96	1	
22.								58	1	
16.757	3							75	1+	
14.		461				53	2	54	1	
14.013	3	021				02	1.2	04	1	
13.		381				39	2—	41	1	
11.		154								
11.018	6	021				10.98	3	02	2	
07.998	4					08.01	1.2	08.00	1	
05.514	5	514				51	2.3	51	2	
03.637	5					62	1.2	64	1	
03.115	5	097				07	2	14	1	Si. Mn. (R.)
4099.547	3	554	*			57	1			
96.817	3					81	1.2			
95.		423				42	2—	41	1	
95.186	4					17	1+	24	1	
92.540	5	547						55	1	Co. Mn. (R.)
90.						73	1+	76	1	
90.044	5	113				10	2	11	2	aus 2 Messgn.
83.832	6	783				75	4.5	82	3	Mn. Y (R.)
83.392	4	376						37	1+	Mn. Ce. (R.)
83.077	6	095				09	4.5	11	4	
79.		570				56	4.5	61	3	
79.		393				35	4.5	38	3	
75.398	5					39	1.2	40	1	
70.419	5.6	431				41	3	48	4	
68.		137				13	2	17	2	Fe. Mn. (R.)
66.		870	*					89	1	
66.377	4	375	*			38	1.2			
65.256	5	239				22	2	22	2	Mn. Ti (R.)
63.739	6							70	5	
63.		573								
63.						38	3.4			
61.920	6	881				88	3	90	4	
59.642	4	653	*							
59.589	5	535				53	3	54	3	aus 2 Messgn.
59.097	5	081				08	3.4	09	4	

Digitized by Google

		R. S.		R. B.		H.		E. H.		
4058.082	5	115				10	2.3	10	3	
55.		701				68	4.5	70	4	
55.370	4	365				35	2	36	1	
52.628	4.5	603				62	2	61	2	
51.886	4.5	888				90	2	90	1	
49.								56	1	
49.168	4.5	148				16	2	10	2	
48.897	6	910				88	4	90	8	Mn. Cr. (R.)
45.320		266				26	3	31	3	
45.	5	371								
41.462	6					49	5	53	20	
41.546	6	525								
38.872	5	771				89	2—	86	2	Fe Mn. (R.)
37.725	3							68	1	
36.								69	1	
36.								37	1	
35.889	5.6	883		88	7	88	3	88	5	
34.640	6	644		642	20	60	10	62	50u	Mn. Fe. (R.)
33.		814								
33.794	5							72	3	
33.		732								
33.235	6	224		230	25	18	10	21	100u	umgekehrt Fe Mn. (R.)
31.936	4.5	942						95	2	
30.920	6	947		919	30			92	100u	umgekehrt.
30.		878				87	10			H's. 87 entspricht wahrscheinlich 920
29.833	4									
28.		756	*					74	1	
26.583	5	583				57	3	58	3	
26.		079	*					07	1	
22.499	2.3									
20.216	4	226				18	1.2	22	1	
18.		269				25	3.4	28	10	
18.		234								
16.865	3							80	1	
12.079	4					09	1	05	1	
11.		693				69	1.2	68	1	
09.224	1	201	*							
08.174	4	215				19	1.2	16	1	Mn. Ti (R.)
07.187	3	185								
03.453	4.5	424	*			42	1	44	1+	

Digitized by Google

		R. S.		R. B.		H.		E. H.		
4002.338	4	308				31	1	31	1	
02.068	4	086				05	1	07	1	
01.354	4.5	387						34	1	
3997.		365				34	1	36	1+	
94.008	3.4									
92.652	5	631	*			65	1.2	65	1	
91.761	5							85	1	
90.		129				10	1	14	1	Cr. Mn. (R.)
89.		912	*					97	1	Ti (R.)
88.828	4	812	*					85	1+	
87.645	4.5	625				61	1	63	1	
87.268	5	244				23	2	26	2	
86.974	5	979				94	2	98	2	
85.		463						40	2	
85.385	4.5	385	*			36	2			
84.350	4					31	1	34	1	
84.		294								
83.067	4.5	053				07	1+	06	1	
82.743	3	630				72	2	73	2	Ti Mn. (R.)
82.343	5					31	1	32	1	
81.039	3	024	*					05	1+	
80.315	4							33	1+	
79.641	4	664	*							Co (R.)
79.013	3	003	*							Co (R.)
78.926	2	916	*							
77.259	5	223				24	1.2	25	1+	
76.052	5	75.985				03	1.2	05	1	Fe Mn. (R.)
67.582	3	570	*							Fe (R.)
66.161	3									
65.679	1									
64.651	1	663	*							Fe (R.)
63.930	2	941	*							
63.264	2	252	*							Fe (R.)
63.177	3									
58.328	1	355	*							Ti Zr. (R)
57.170	1.2	177	*							Fe Ca (R.)
56.566	2									
54.		680								Mn. Ni (R.)
52.962	4	53.043				53.00	2	53.00	2	aus 6 Messgn.
52.133	2	103						12	1	

Digitized by Google

		R. S.		R. B.	H.		E. H.		
39	52.079	1							
	45.		993						
	42.997	1	984		43.01	1.2	43.05	2+	
	42.		157						Mn. ? (R.)
	37.		972						
	37.522	1							
	37.343	2							
	36.874	2	912		91	1+	91	1	aus 4 Mssgn.
	35.		588						Mn. ? (R.)
	32.777	2	785	*					Fe (R.)
	32.274	1							
	31.		729						Mn. ? (R.)
	29.764	2	864		82	1+	79	1	„
	29.402	2.3	363		41		41	1+	Fe. La. Mn. (R.)
	29.				30	1.2			
	27.363	2							
	26.620	4	597		61	2.3	63	3	
	26.057	2							Fe ?
	24.202	2.3	206		24	2+	23	2	
	23.433	1.2	375		45	1.2	48	1	
	23.039	4	054	*			03	2+	Fe (R.)
	22.809	1	815		82	2.3	85	2+	
	22.		223		20	1+			
	21.877	2	855		85	2	94	2	Zr. Mn. (R.)
	18.474	3	396		43	2—	46	2	
	16.		661				73	1+	
	16.				75	1.2			
	12.876	1							
	11.553	1	554		57	1.2	56	1	
	11.322	1	316	*					Nd. (R.)
	11.255	3	230	*	27	1.2	30	1	
	10.612	1	615	*					
	08.		310	*	34	1			
	08.113	3							
	05.077	2			12	1+	09	1	
	04.440	1	467	*	47	1+	45	1	
	03.		683	*	68	1			
38	99.831	4			81	2+			
	99.		701						
	99.457	1.2	530		46	1.2	46	1	

Digitized by Google

		R. S.		R. B.		H.		E. H.		
38	98.485	2.3	531			50	2—	49	1	
	98.132	3	151	*						V. (R.)
	97.817	1								
	97.		482	*		47	1			
	96.525	1	500	*						
	96.474	1				48	1.2	47	1	
	96.356	1	385							
	95.		583							
	94.830	1.2	850			85	1.2	84	1	
	92.		698			72	1	75	1	
	91.					92	1.2			
	90.138	1								? Fe
	89.559	1	498			62	1	57	1	
	88.915	1	971							Fe Mn. (R.)
	86.408	5.6	434	*		42	2.3			Fe (R.)
	83.833	1.2								
	79.		331	*		32	1			C. (R.)
	73.656	3								
	73.		333	*				34	1	
	72.296	3	312	*		26	1	27	1+	C. (R.)
	65.		793	*		83	1+	79	1+	C. (R.)
	65.249	4								
	64.		246	*				26	1	Mo. C. (R.)
	61.		847	*		88	1.2			C. (R.)
	56.		674	*		68	2	65	1	
	53.		620	*		60	1.2	60	1	C. (R.)
	52.567	4.5	541	*				57	1+	? C. (R.)
	52.539	1	541	*						? C. (R.)
	44.		135			10	3.4	12	3	Mn. C. (R.)
	41.		195			17	4	23	5	Fe. Mn. (R.)
	40.		340							
	39.		922			92	3.4	90	4	Mn. C. (R.)
	38.		435	*				41	1	Mg. C. (R.)
	37.					68	1.2			
	36.646	5	639	*				61	1	C. (R.)
	34.468	5.6	506			48	4.5	50	8	
	33.978	3	34.006			96	3.4	34.01	4	Mn. C. (R.)
	32.		450	*				45	1+	Mg. (R.)
	30.					12	1+			
	29.778	6				81	2.3	80	3	umgekehrt

Digitized by Google

3824.016	5	028			01	3.4	03	4	
23.647	4.5	653			64	4	64	5	Mn. Cr. (R.)
16.870	4	887			87	2.3	90	3	
10.822	4	854	*		85	2	84	2	C. (R.)
09.		834							Mn. C. (R.)
09.747	6	724			70	3	75	5	
09.		633							Mn. C. (R).
09.		305	*				30	1	C. (R.)
08.		659	*				65	1	V. (R.)
07.		012					33	1	V. Mn. C. (R.)
06.931	5.6	865			84	4.5	90	10d	Mn. Fe. (R.) ? Zu-
04.		836	*				89	1	[samm gh. C. (R.)
02.044	3	051			04	2	05	2	
00.729	3	633			68	2	70	2	
00.450	2	457	*						? C. (R.)
3799.381	3	386			38	2	40	2	Mn. C. (R.)
98.		396	*				40	1	Mo. (R.)
90.328	5	362			36	3	38	3	aus 2 Messungen
89.979	2	991	*						
85.569	4	539	*		57	1.2	59	1	C. (R.)
79.418	1								
76.608	8	698			70	1.2	67	1	aus 6 Messgn.
74.		791	*		81	1	82	1+	Ti. C. (R.)
74.		029			02	1			
71.		636	*		62	1			
68.376	4				33	1	30	1+	aus 6 Messgn.
67.842	2	787			84	2—	83	1	
63.514	3	514	*		51	2—	50	1	
63.449	3	426	*						
60.484	2								
60.216	4								
57.436	3	444	*						? C. (R.)
56.731	3	705			80	1.2	77	1	
50.896	3	916			92	2—	90	2	
49.		509	*		54	1.2			
49.106	3	110	*						Cr. (R.)
46.		717			78	2—	77	1	Ti. (E. H.)
41.219	1	205	*				19	1	? Ti. Ti. (R.) (E.H.)
39.883	3								
37.		059			03	1.2			Ca. Mn. (R.)

Digitized by Google

		R. S.		R. B.		H.		E. H.		
3734.685	1	679	*							
32.052	4	072				05	2.3	05	2	
31.487	2.3									
31.410	2	403	*							Co. Zr. (R.)
31.124	3									
30.737	1	732	*							
29.053	3	004				05	2			
28.831	1	813								? Fe. Ti. Fe. (R.)
27.070	3	061				12	1			Fe. Mn. (R.)
19.066	4.5	070				04	2.3	06	2	Mn. Pd. (R.)
18.370	1	367	*							
15.		615								? Mn. (R.)
15.082	1	069	*							
13.983	1.2	973	*							
13.551	1									
13.081	2	087	*							Cr. (R.)
12.410	1									
11.783	1.2	804	*							
06.810	2	835	*					81	1+	
06.223	4.5	175				16	2.3	23	2	
01.880	4	866				85	1.2	88	2	
00.637	2									
00.461	2	479	*			47	1	47	1+	
00.314	2									
3698.489	2	463	*							
96.		800								
96.693	5	707				69	2.3	70	2	
95.		658								Mn. Fe. (R.)
94.147	5	164				28	1.2	27	1	aus 6 Mssgn. Fe. (R
93.819	5	804				81	2.3	83	2	
93.584	1									
92.962	3.4	954				98	1.2	96	1	
91.		452								Fe. Mn. (R.)
86.957	1									
85.		665				69	1			Mn. Cr. (R.)
85.325	2.3	339	*					36	1+	Ti (R.)
85.006	3	000	*			04	1+	01	1+	
84.976	2									
84.656	4	680						67	1+	
83.589	1	617								? Pb. (R.)

Digitized by Google

3682.217	3	161			24	2—	23	1	
80.257	1	261	*		32	1	26	1	
77.090	4	098	*		12	2—	13	1	
75.837	1	825	*						V (R.)
70.661	2	678			67	1.2	67	2	
69.991	3	976			70.00	1+	70.00	1	
69.535	1	543	*		54	1	55	1+	
67.758	1.2	741	*						
64.779	3	760	*						Y (R.)
60.549	4	549			52	2	58	2	
58.664	2.3	689					68	1	Mn. Fe. (R.)
58.059	2	044					07	1	Co. Fe. Mn. (R.)
42.848	3	820	*						Ti. (R.)
41.579	3	597			60	1	56	1	Mn. Cr.
40.277	1	256	*				24	1	
38.028	2.3	011	*						Fe. (R.)
36.521	1								
35.827	2				89	1	82	1	
29.893	5.6	877			87	2+	89	3	
23.946	6	925			92	2.3	96	4	Mn. Fe. (R.)
22.529	1								
19.446	6	412			42	3	42	4	aus 6 Messungen
17.		575							
15.		531					53	1	Co. Mn. (R.)
14.864	1	856	*						Fe (R.)
13.196	2								
10.472	5.6	435			44	3	49	5	
08.626	5	630			62	3	66	5	
07.702	6	672			66	3	69	5	
06.847	5	838	*						Fe (R.)
05.		832	*				84	1	
05.384	1								
04.833	2.3	843	*				83	1	
01.911	2.3	930	*		96	1	94	1	
01.419	3	426	*		45	1	43	1	
3598.910	1								
95.281	5.6	256			25	2.3	29	4	
91.							95	1	
90.		109					15	1	Mn. C. (R.)
88.093	3								

Digitized by Google

	R. S.		R. B.		H.		E. H.		
3586.707	5	684			65	3	69	5	
85.474	5						46	1+	
83.							79	1	
82.							54	1	
80.							3	1+br	
79.							74	1	
78.030	6	014			77.99	3.4	77.99	10	
76.							25	1+br	
70.209	4.5	183			18	2.3	17	4	
69.952	4.5	958			91	2.3	95	10u	
69.597	5	649			66	4	61	15u	
59.							93	1	
57.053	4								
53.904	4								
52.							90	1	Fe. (R.)
48.348	5.6	332			35	2.3	33	3	Mn. Ni. (R.)
48.142	5	175			17	2.3	18	10u	Mn. Fe. (R.)
47.938	5	941			94	3	91	10u	
44.829	2								
38.044	3	045	*				13	1	Fe. (R.)
35.481	3						40	1	
32.229	6	262			27	2.3	20	20u	
32.		143			14	2.3			
31.988	4.5	982			97	2.3	94	3	
24.684	3	677	*				70	1	Ni. (R.)
11.979	2.3	978					97	1	
11.		763							
05.702	2								
05.034	1								
03.871	1								
02.426	1								
00.745	1.2								
3497.693	3	668			67	1.2	66	1	
96.978	4	952			96	1.2	96	1	Mn. Co. (R.)
96.446	1								
96.001	4	95.974			95.99	2	95.99	1	
93.115	1	114	*						Ni. (R.)
93.477	1								
92.122	1	112	*						Co. (R.)
88.844	4	817			80	2+	80	2	aus 4 Mssgn.

Digitized by Google

3488.		437					43	1	Mn. Ni. (R.)
87.		095							
83.075	5	047			01	2+	22	2	? zusammengehör.
75.785	4								
74.235	6	287					27	1	aus 6 Messgn.
74.		197					20	1	
70.173	1.2	156	*				16	1	
69.187	2								
67.087	1								
65.383	1	390	*				34	1	Cr. (R.)
63.804	1	777	*				79	1	
62.945	1	950	*				88	1	Co. (R.)
60.470	5.6	460			47	2.3	45	2	
60.164	2	174							
55.		204							
55.145	1	121					10	1+	
51.615	1	609							
50.743	1.2	742	*				73	1	
45.990	1								
42.133	5.6	118					13	2	
40.209	1	235	*						
40.050	2								
39.123	4	092					13	1	? Mn. (R.)
38.756	1								
35.360	1	382	*						
33.718	3	715	*				70	1	Ni. Cr. (R.)
24.977	1								
20.939	2	940					95	1	
08.125	1						09	1	
3386.874	1	875	*						
86.075	1	085							Mn. Ti. (R.)
83.027	1.2	036	*						
82.		825							Cr. Mn. (R.)
82.610	2	604	*						Di. ? (R.)
82.		129							
80.901	1	889	*						? Sr. (R.)
79.		005							
77.767	1								
71.582	2.3	593	*						Ti. (R.)
71.242	1	246	*						

Digitized by Google

824		R. S.	R. B.	H.	E. H.		
3370.		770					Zr. Mn. (R.)
69.		352					Mn. Ti. (R.)
68.342	1	319					
66.361	1.2				40	1+	
61.320	3	327	*				Ti. (R.)
55.620	1	661					
54.771	2	778	*		79	1	Ti. (R.)
51.833	2				82	1	
51.		551	*		57	1	
50.548	2	545	*				Di. ? (R.)
49.535	3	519	*				Cr. (R.)
45.481	2	495			47	1	
43.855	3	804			85	1	
30.788	5	802			80	2	
20.808	4	783			82	2	Mn. Fe. (R.)
17.439	4.5	393			47	3+	
16.614	3	698			61	1+	
16.		561					
16.452	3	467	*		47	1+	
16.123	1	128	*				
15.481	1	457	*				Ti. (R.)
15.039	3				07	2+	
14.		995					
14.565	3	574			59	2+	Fe. Ti. Mn. (R.)
14.		334					
13.631	3				70	2	
13.		562					
13.360	3.4	301			41	2+	
12.019	4	063			05	2	
11.690	1						
08.900	2.3	888			91	1	
08.155	2						? Cu.
07.121	3	114			12	1	
05.					06	1	
05.		001					
03.409	4	398			40	2	
01.					10	1	
3299.		652					
98.352	4	361			35	2	
97.003	4	014			01	2	

Digitized by Google

3296.130	1.2	168						16	1	
95.969	2	951						96.00	1	Fe. Mn. (R.)
92.		996								
91.113	4	119	*					10	1	Fe. (R.)
80.876	4	900						90	2	
78.673	4	687						65	2	
78.199	1	221	*							
73.140	3	175						15	1	Mn. Zr. (R.)
70.457	3	473						49	1	
68.839	3	847						83	1	
67.886	3	910						90	1	
64.832	5	833						83	3	
60.336	5	386						40	3	Mn. Ti. Fe. (R.)
58.513	5	542						52	3	Mn. Co. (R.)
56.248	5	264						25	3	
55.		617								
54.144	3	180						14	2	
53.047	4	090						09	3	aus 4 Messgn.
51.234	4	273						27	2	„ „ „
48.622	5	637						64	3	
47.								80	1	
43.898	5	883						93	3	
40.987	1	991	*							
40.715	2	726						75	2	
40.508	4	522						53	2	
39.157	2	170	*							Ti. (R.)
38.828	2							81	1	
37.430	3							4	2+br	
36.905	5	905						90	2	
36.324	3									
35.								1	2+br	
34.078	3	093	*					0	2+br	Fe. (R.)
30.841	4	843						81	2	
29.982	1									
28.183	5	219						20	3+	
26.119	2	143						15	2	
24.862	4	882						90	2	
23.		378	*					37	1+	
17.		040						04	1	Mn. Ti. ? (R.)
12.999	4	13.004						98	2	

Digitized by Google

826		R. S.		R. B.		H.		E. H.		
3207.028	3	055						00	2	Mn. ? (R.)
03.857	2							82	1	
02.666	2	651	*					66	1	Ti. Fe. (R.)
01.232	1	239	*					24	1	Fe. ? (R.)
00.022	2	034	*					06	1	Ti. (R.)
3190.135	1	154						12	1	Fe. ? (R.)
82.035	1	022	*							Zr. (R.)
78.642	4	620						61	3	Mn. Fe. ? (R.)
77.171	1	191	*					16	1+	Fe. ? (R.)
75.844	1	821	*							
74.776	2									
67.		289								
61.191	4	146						19	3	
60.287	2									
60.070	1							04	1	
58.879	1	897	*					85	1	Co. (R.)
55.937	1	910	*							V. (R.)
49.026	1	015	*							
48.972	3									
48.313	5	283						36	3	
46.437	2.3									
42.792	2	846						80	1	
41.955	2.3									? Sn.
40.537	1									
38.318	1	321	*							Cr. ? (R.)
38.156	2									
37.073	4.5							07	1	
35.562	1	567	*							Fe. ? (R.)
35.025	1									
32.927	3	935	*					96	1+	Cr. (R.)
32.414	3	402						45	1+	? Mn. (R.)
31.587	1	560	*							
30.733	1.2	745	*							Be. ? (R.)
30.086	1	060	*							
28.449	3									
26.967	3	959	*					94	1+	
25.141	2	164	*					13	1+	
23.012	3	019	*					00	1	
22.985	2									
21.189	1.2	191	*							

Digitized by Google

31	20.691	2	711	*						
	20.531	4	539	*					54	1	Fe. (R.)
	18.719	1									
	18.224	3	249	*							Ti. ? (R.)
	16.027	1.2									
	15.575	3.4	575	*					60	1	
	14.475	1	460	*							
	14.223	1	232								Ni. (R.)
	13.907	2.3							95	1	
	13.564	1	560	*							Co. (R.)
	13.472	2	490	*							
	13.227	3	203	*					25	1	
	12.230	1									
	11.693	2.3									
	11.583	2									
	10.792	4	810	*					86	1	Ti. V. (R.)
	10.684	3									
	10.178	2	190	*							Co. (R.)
	09.572	2									
	09.163	2	179	*							
	08.907	1									
	08.777	3	787	*					75	1+	
	07.893	3							90	1	
	07.738	3									
	06.896	3									
	03.199	3	214	*							
	01.647	3							67	1	
	00.424	5	430		415	4			43	1	Mn. Fe. (R.)
30	97.152	4							18	2	
	96.910	2									
	96.519	2	510	*							Co. (R.)
	86.938	2									
	82.822	2.3							86	1	
	82.185	4.5	142								Mn. ? (R.)
	81.471	4.5	419						52	3	
	79.767	5.6	724						80	3	
	78.987	1									
	76.359	1	372	*							
	75.700	1	702	*							
	73.265	5.6	232						33	4	

Digitized by Google

		R. S.		R. B.	H.	E. H.		
3070.401	5.6	372				46	4	
69.197	1.2							
66.150	5.6	101				19	4	
65.272	1							
62.255	5	222				30	4	
57.139	2	117	*					
56.621	3							
54.490	5.6	429				53	4	Mn. Ni. (R.)
51.498	1.2							
50.138	1							
49.003	4.5	48.999				48.95	1	Mn. Co. (R.)
47.135	5	158				14	2	
46.733	2.3							
45.920	3.4					90	2	
45.		870						
45.738	4.5	695				70	2	
45.485	2							
44.699	6	671				69	5u	
43.917	3.4	870				90	1	
43.499	4.5	456				46	2	Mn. ? (R.)
43.363	1							
43.279	3					25	1	
43.021	1							
42.808	5					87	1	
41.366	4.5	325				35	1	Mn. ? (R.)
40.749	4.5	712				76	2	
38.735	2							
38.652	1	625	*					
35.482	2	468	*					
33.655	1							
33.434	1							
32.378	1							
31.398	2							
29.811	3	835	*					Ti ? (R.)
22.907	5	861				90	2	
16.598	5	557				60	1	Mn. ? (R.)
14.811	4	752				82	1	Mn. ? (R.)
12.987	3.4							
11.498	2	527	*			52	1	
11.307	4.5					30	1	

Digitized by Google

3011.		257				Mn. ? (R.)
08.		312		35	1+	Mn. ? (R.)
07.812	4.5	757		80	1	Mn. ? (R.)
02.		743	*	72	1+	Fe (R.)
2996.638	2					
92.236	2					
86.148	4	109	*	14	1	Cr. (R.)
80.151	3					
78.734	3			68	1	
78.245	3					
77.427	1					
74.234	3					
71.077	1					
64.				25	1	
63.736	4			75	1	
63.395	2.3					
57.127	3			07	1	
56.254	3					
53.177	3.4			15	1	
51.117	1					
49.353	6			31	3	
46.354	1					
44.				53	1	
42.875	3			85	1	
41.791	1.2			80	1	
41.164	5			15	2	
40.520	6			50	8	
40.026	4			01	1	
39.443	5.6			40	3	
38.015	4.5			00	2+	
36.				25	1	
35.783	4			75	1	
34.182	3.4			13	2	
33.580	1.2					
33.207	5			19	3	
30.371	4			35	2	
28.813	4			79	2	
25.740	6			67	8	
24.707	1					
24.547	3			55	1	

Digitized by Google

830		R. S.	R. B.	H.	E. H.	
2923.833	2				85	1+
23.					35	1+
20.577	2.3				60	1
19.231	3				23	1
14.710	6				71	8
13.936	2				97	1
10.364	1					
08.					99	1
08.118	2.3				10	1
07.327	3.4				32	2
06.					50	1
02.508	1.2					
02.309	4				84	1
01.072	1					
00.656	4				66	1
00.303	1.2					
2899.833	1.2					
98.106	2.3				10	1
97.908	3				92	1
97.531	1.2					
97.172	1					
97.233	1					
95.272	1				29	1
94.					72	1
92.770	4				77	1
92.					57	1+
89.682	4				69	1
91.454	1					
86.790	3				77	1
83.					01	1
82.997	3					
79.586	3				60	1
72.675	4				68	2
70.207	1					
68.					99	1
63.538	1					
58.					85	2
58.754	4					
54.895	1					
42.190	3				24	1+

Digitized by Google

2837.						00	1+
36.423	4					43	1
33.267	1						
32.538	1						
30.896	4.5					92	2
28.						87	1
26.806	5					8	2+br
24.						5	2+br
24.340	2						
23.						40	1
22.658	4.5					68	2
22.382	1.2						
21.563	4					58	2
19.824	2					83	1
19.470	2					46	1
19.025	4					00	2
18.870	3.4					85	2
18.083	4.5					09	3
17.778	3					77	1
17.587	3						
17.278	2.3					26	1
15.686	3					71	1
15.121	4					13	1
14.558	1.2						
14.067	4					09	2
13.570	4.5					60	2
12.954	4.5					99	2
11.844	2						
11.427	2					48	1+
11.						27	1+
09.206	4.5					20	2
08.						49	1
08.125	3					12	2
06.899	4.5					92	1
06.244	4.5					25	2
05.337	3						
05.						04	1
04.443	4					45	2
04.194	3					24	2
03.716	4					74	2

Digitized by Google

		R. S.	R. B.	H.	E. H.		
2802.874	5				90	2	? Mg.
02.750	2						
02.525	5				53	2	
02.274	4				29	1	
01.178	6		183		20	50u	umgekehrt
2799.955	5				99	2	
98.361	6		369		37	50u	umgekehrt
97.199	3				19	1	
97.046	3.4				05	1	
95.636	5				62	2	
94.921	6		911	20	92	50u	umgekehrt
94.284	4						
93.350	2						
91.879	2						
91.661	3						
91.208	4				23	2	
91.032	2						
90.467	4.5				47	2	
89.860	3				85	1	
89.505	5				46	2	
89.294	5				30	2	
88.765	2				78	1	
87.915	1				94	1	
86.342	2.3				35	1	
83.184	3.4				21	1	
82.844	4				85	2	
80.104	4				14	2	
78.648	4				68	2	
77.586	2				57	1	
76.335	5						
76.					25	2	
73.766	3				80	1	
73.151	2						
71.541	4				55	2	
67.615	5				58	1	
64.					00	1	
63.764	2.3				76	1	
61.469	3						
61.030	5				03	3	
59.072	2				08	1	

Digitized by Google

2755.855	4					
54.					0	1+d
52.413	2.3				40	1
49.595	1					
49.421	3					
47.904	2				86	1
45.647	3				64	1
44.401	1.2				39	1
43.526	3				50	1+
42.601	2					
42.334	3.4				83	1
42.112	1					
40.686	1					
38.966	3.4				95	1
35.605	3					
34.					83	1
29.522	3				48	1
26.					22	5+
21.007	5					
13.434	5				42	5
10.426	4				42	1
08.555	3				53	1
05.826	3.4				81	1
03.987	5.6				04.00	5+
01.783	4				79	1
01.249	1.2					
2695.377	2.3				40	1+
94.637	3				65	1
94.139	1					
93.249	2				30	1+
92.					87	2
92.747	4					
87.495	3				53	1+
86.850	2				89	1+
86.043	2				07	1+
84.605	1					
83.831	2				83	1
83.112	3.4				12	1
81.804	4				83	1
76.399	2				41	1

Digitized by Google

834	R. S.	R. B.	H.	E. H.	
2676.171	1				
75.003	1				
74.527	1				
72.655	3			66	1
70.882	2				
70.532	2				
70.				45	1+
70.346	1			30	1+
66.894	4				
65.174	1				
59.484	1				
57.952	1			58.00	1+
55.880	3			85	1
52.545	2				
48.917	1			9	1+br
38.249	4			26	1
37.036	1				
33.357	2				
33.060	1				
32.685	3				
32.373	4			46	1
30.658	4			66	2
30.364	3			35	1
27.663	1				
26.742	5			74	2
25.226	2				
24.906	4			93	2
24.790	1				
24.158	4			15	2
23.398	4			42	2
23.011	5			01	2
22.976	2				
20.474	2				
20.087	3.4			09	2
19.941	2				
19.609	4			60	2
19.004	3.4			01	2
18.579	3			50	1
18.205	5.6			22	2
15.				97	1

Digitized by Google

2613.669	2							65	1
12.939	4.5							94	1
13.660	1								
10.258	4							26	1
05.757	5							78	4
03.219	1								
02.238	3							23	1
01.604	1								
00.990	2								
00.796	1.2								
00.								33	1+
2599.999	3							97	1
99.640	2								
98.259	2							25	1
95.847	5.6							85	3
94.170	2								
93.906	4								
93.779	2			810				82	4u
93.695	4								
93.057	5							04	2
93.425	3								
92.								40	1
90.630	1								
89.843	2								
87.181	1								
84.432	4.5							41	2
84.240	4.5							24	2
83.415	3								
83.369	3								
83.237	2								
83.178	1								
81.860	1								
81.301	1								
80.302	2								
79.								86	1
79.761	3								
77.798	4								
77.594	3							55	1
76.773	4								
76.521	3								

Digitized by Google

	R. S.	R. B.	H.	E. H.		
2576.284	5			20	4u	
75.629	5.6			59	2	
75.195	1					
74.837	1					
74.536	1					
74.484	1					
72.915	5			86	2	
67.529	1					
66.348	2					
66.140	3					
66.084	2			06	1+	
65.337	2					
63.771	3					
63.333	2					
59.527	2					
56.960	3					
56.712	1.2					
54.193	1					
48.877	4			87	1+	
46.713	2.3			70	1+	
43.026	1.2					
42.916	3					
42.630	3			59	1	
42.216	4					
39.836	1.2					
39.721	3					
39.465	3					
33.165	4			15	1	
32.980	1					
30.797	4					
28.				76	1	
27.539	5					umgekehrt
25.765	3			77	1+	
25.499	3					
24.				55	1	
2499.528	4			51	1	
94.731	1					
94.649	3					
94.488	2			50	1	
91.467	2					

Digitized by Google

	R. S.	R. B.	H.	E. H.		
2491.364	2					
91.318	3					
90.852	3					
90.778	5					umgekehrt
90.652	3					
88.249	6					? Fe. umgekehrt
82.503	1					
73.243	2					
73.073	2					
72.910	2					
69.494	2.3					
65.502	2					
63.				10	1	
62.				88	1	
61.071	4.5			11	1	
61.				03	1	
59.792	2.3					
35.595	3					
35.232	6			20	1	? Fe.
34.299	4			29	1	
34.144	4			18	1	
31.980	3					
31.602	4			62	1	
30.507	4			48	1	
29.306	4			32	1	
28.503	4			46	1	
24.344	4					
20.675	3					
20.481	4					
20.217	4					
2384.138	3					
72.189	2					
67.146	1					
53.				03	1	
52.002	3					
46.584	1					

(Eingegangen 25. Januar 1905.)

Digitized by Google

2. *Uber die Umwandelung periodischer Massenanhäufungen in akustisch wirksame Bewegungen; von Victor Hensen.*

In zwei Mitteilungen (1 u. 2) habe ich gezeigt [1]), wie eine ganze Familie von Klängen dadurch gebildet wird, daß in eine ruhende oder kontinuierlich strömende Flüssigkeitsmasse, die ich als Ortho- oder O-Lamelle, O-Masse, O-Strom bezeichne, unter irgend einem Winkel eine Lamelle oder Wulstung, die als Transversal- oder T-Lamelle bezeichnet wird, einbricht und einen *periodisch verdickten* Strom erzeugt. Diese, bei bestimmten Verhältnissen zwischen den beiderseitigen Massen und Bewegungen eintretende periodische Massenanhäufung löst Molekularschwingungen und Massenschiebungen aus, die beide, bei entsprechender Häufigkeit und guter Regelmäßigkeit als Klang gehört werden können. Zu der so entstehenden, von Resonanz freien Klangfamilie gehören: 1. Die Schneidenklänge und wohl auch die „Spaltklänge" von Sondhaus, dessen Arbeit(3) mir früher entgangen war, sowie die Klänge, die man hört, wenn Gas mit bestimmter Geschwindigkeit durch geknickte Röhren strömt. 2. Die Windtöne an Stöcken, Stangen und Stricken, auch wohl die Brandungs- und Wasserfalltöne, soweit sie im Wasser selbst entstehen. 3. Die Hiebtöne und die Flugtöne der Insekten. 4. Die Flammenklänge, soweit sie von mir entdeckt sind. 5. Die Tyndallschen Reibungstöne der Gase (8. p. 300). 6. Die Sirenenklänge; nur daß bei diesen die T-Lamelle durch eine Platte aus fester Substanz dargestellt wird. Diese Platte bewirkt eine recht weit getriebene periodische Verdickung in der O-Masse; doch wenn man Leuchtgas durch die Sirene treibt, sieht man, daß die brennenden Sphäroide, die zunächst fast parallel mit der rotierenden Scheibe fließen, in einen Luftstrom eingebettet sind, der durch die Rotation der Scheibe erzeugt wird.

1) In (1) bitte ich p. 729 anstatt Fig. 9 Fig. 19, und p. 733 anstatt Fig. 18 *C* lesen zu wollen Fig. 18 *A*.

Digitized by Google

Es haben sich Hr. Wachsmuth (4 u. 5) und seine Schüler Friederich (6) und Weerth (7) meiner bezüglichen Forschungen angenommen. Da sie in wesentlichen Dingen zu anderen Erklärungen kommen als ich und da sie namentlich der T-Lamelle nicht die fundamentale Wirkung scheinen zuerkennen zu wollen, die ihr meines Erachtens zukommt, glaube ich neues Material zur Feststellung des Geschehens vorlegen zu dürfen. Wachsmuth ist zu der, durch seine ganze Arbeit ziehenden, Ansicht gekommen, daß das Tönen der Labialpfeifen von Schneidentönen, die an der Schneide im Maul der Pfeife unter Mitwirkung der Resonanz erzeugt werden sollen, herrühre. Er (5, p. 489) und Friederich sagen, daß ich bei Labialpfeifen eine T-Lamelle annähme. Ich habe kein Wort geschrieben, das dahin gedeutet werden könnte, sondern im Gegenteil habe ich betont, daß es sich bei *tönenden* Labialpfeifen um eine *völlig andere* Art der Tonentstehung handele, als bei Schneidenklängen. Wegen der raschen Schwingung der O-Lamelle kann sich eine T-Lamelle am Labium der Pfeife nicht entwickeln. Folgende fünf Gründe erschienen in dieser Richtung beweisend. 1. Das als „lieblich gedackt" bezeichnete Orgelregister hat die Schneide so weit nach außen sitzen, daß die Lamelle zunächst völlig an der Schneide vorbei bläst. Die „innere Reibung", also die sekundären Ströme verursachen die Vibrationen der O-Lamelle. 2. Resonatoren können zum Tönen gebracht werden, wenn man eine Luftlamelle in einem gewissen Winkel in die Mündung hinein bläst. Dabei spielt keinerlei Art von Schneide eine Rolle, sondern wirksam ist nur die innere Reibung. 3. Ebenso deutlich, wie eine an die Maulöffnung einer tönenden Labialpfeife gehaltene Kerzenflamme im rotierenden Spiegel Schwingungen der O-Lamelle anzeigt, ebenso deutlich läßt sie, an eine im Schneidenton klingende Lamelle gehalten, erkennen, daß bis dicht an die Schneide die O-Lamelle *nicht* schwingt. 4. Der Ton einer Labialpfeife verlöscht, wenn man innen an deren Hinterwand eine Kerze brennen läßt. Dadurch stört man nämlich den inneren sekundären Strom, der zum Tönen unentbehrlich ist. 5. Wenn man den äußeren sekundären Strom von der O-Lamelle abhält, verschwindet gleichfalls der Ton, schiebt man eine Platte vom Spalt her bis zu halber Höhe der O-Lamelle vor, so ertönt

Digitized by Google

bei offenen Labialpfeifen die Oktave. Die Tatsachen 4 und 5 zeigen, daß die sekundären Ströme in der früher von mir dargelegten Weise die Schwingung der Lamelle hervorrufen und unterhalten.[1])

Die Transversallamelle.

Es soll das Vorkommen der T-Lamelle in den eingangs erwähnten Klangarten, die Art ihrer Bewegung und möglichst die Notwendigkeit des Geschehens nachgewiesen werden. Wachsmuth hat den für meine Methodik besonders unbequemen Fall einer keilförmigen Schneide hauptsächlich der Untersuchung unterworfen. Ich konnte sein Verfahren, das irgendwie ungenügend sein muß, nicht prüfen. Was seine Photographien eigentlich besagen, kann ich weder selbst erkennen noch der Arbeit entnehmen. Es bleibt also nur übrig, die Transversallamelle und ihre Leistung durch erweiterte Versuche festzustellen und zu demonstrieren.

A. Schneidenklänge im Wasser.

Wenn man einem unter Wasser verlaufenden Wasserstrom eine feste Platte entgegenstellt, fühlt man, daß der Strom nicht zurückgeworfen wird, wie es in der Luft geschehen würde, sondern daß er an der Wand entlang gleitet. Wird durch das nebenstehend abgebildete Spaltrohr (Fig. 1) einfachster Art ein Wasserstrom von 1 bis 2 Atmosphären Druck geleitet und der Apparat in eine mit Wasser gefüllte Schale gehalten, so *entstehen hohe Schneidenklänge*, wie es nach der vorher erwähnten Beobachtung zu erwarten war. Weitere Untersuchungen mit etwas vollkommenerem Apparat

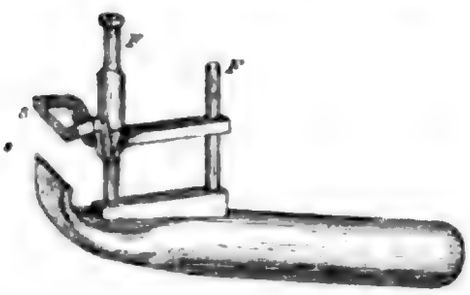


Fig. 1. Rohr zum Anblasen der Resonanz der Mundhöhle. Die Schneide *S* wird mit Hilfe der Führungsstangen *F* in Richtung der aus dem Spalt des Rohres vordringenden O-Lamelle verschoben. $^1/_3$ der natürlichen Größe.

1) Friederich findet eine Rückwirkung des Pfeifentones auf den anblasenden Strom, so daß dieser periodisch wird. Es ist leider nicht (etwa durch Interferenz) festgestellt, daß dabei eine Einwirkung des Tones auf die Flächen des Gebläses auszuschließen ist; wenn nicht, wäre es die einfachste Erklärung des auffallenden Verhaltens.

Digitized by Google

ergaben, daß diese Töne sich überhaupt so verhalten wie die Schneidentöne in Luft, nur daß die Tonhöhe etwas rascher mit Entfernung der Schneide vom Spalt zu sinken scheint, als in der Luft. Meine Apparate waren für genaue Untersuchungen zu schwach gebaut. Ich überantworte den Befund um so lieber der Nachuntersuchung, als wohl überall, wo ein starker Wasserschwall auf Spalten und Kanten stößt, Schneidentöne entstehen werden, die Untersuchung also ausgedehnteres Interesse hat.

Ich denke, daß starke und rasche Flossenbewegungen im Wasser Töne hervorbringen müssen, weil die Flosse als T-Lamelle wirkt. Diese Töne werden so tief sein, daß das menschliche Ohr sie nicht mehr hören kann; aber das Labyrinth und die Gehörsteine der Fische sind so außerordentlich viel gröber, als die gleichen Teile bei den Luftbewohnern, daß darin wohl eine Einrichtung zum Hören sehr langsamer Schwingungen vorliegen wird.

B. Die Hiebtöne.

Ich habe die Ansicht vertreten, daß die Hiebtöne Lamellenklänge seien. Für den Nachweis der T-Lamelle ist folgendes vorzubringen: 1. Wenn man eine CO_2-Lamelle gegen einen Stab strömen läßt, sieht man, daß der Strom an der Seite des Stabes eine T-Lamelle bildet, weiterhin aber in seine ursprüngliche Richtung zurückgeht. 2. Bequemer als durch die Schlieren der CO_2 wird das Verhalten durch eine Kerzen- (nicht Leuchtgas)-Flamme nachgewiesen, die an den Strom aus dem Spaltrohr gehalten wird. Die Flamme wird zunächst durch den sekundären Strom, den die O-Lamelle erzeugt, gegen die Oberfläche des Stabes hingezogen, an der Seite des Stabes zeigt sie einen mehr oder weniger horizontal vom Stab abgehenden Strom, die T-Lamelle, an. Der Rückwand des Stabes genähert geht die Flamme energisch in die vertikale Richtung zurück, weil die Luft an dieser Stelle durch die Reibung an der T-Lamelle evakuiert wird. 3. Schlägt man mit pfeifender Gerte oder einem Stock an einer Kerze in Richtung von deren Längsachse vorbei, so bemerkt man, daß die Flamme sehr energisch von dem Stock fortschlägt, dann fast augenblicklich umkehrt und lang andauernd sich der Bahn zuneigt, durch die der Stock gegangen ist. Erstere Bewegung

Digitized by Google

ist am einfachsten auf die T-Lamelle zu beziehen, letztere zeigt an, daß ein sehr erhebliches Vakuum hinter dem Stock entsteht, das sich nur langsam ausfüllt. 4. Wenn man einen Spazierstock so mit einer Lamelle recht dünnen Papiers beklebt, wie es Fig. 2 zeigt, und dann den Stock *genau senkrecht* gegen die vordere, dem spitzen Winkel entsprechende, Papierfläche durch die Luft schlägt, so erfolgt schon ein hoher Pfeifton bei einer Geschwindigkeit, bei der der Stock selbst noch weit davon entfernt ist, zu tönen.

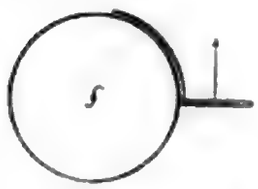


Fig. 2. Querschnitt des mit einem Papierflügel überklebten Stockes *S*.

Dies alles dürfte genügender Beweis für das Vorhandensein und die Wirksamkeit einer T-Lamelle bei Hiebtönen sein. Wenn der Raum mit kleinen elastischen Kugeln ziemlich dicht erfüllt ist, werden sich diese Kugeln bei dem Hieb vor dem Stock anhäufen müssen, weil sie am Abprallen durch die vor dem Stock liegenden Kugeln sehr bald gehindert werden, erst bei $\pm 45^0$ seitlich von der Vorderkante des Stockes werden die Molekel so abprallen, daß sie in den Raum hinausfliegen können. Diesen Molekeln werden sich dann die vor dem Stock zusammengedrängten Molekel beimischen, so daß eine etwas kompaktere T-Lamelle entsteht. Bei deren Schwingung müssen Luftballen gebildet werden.

Bei dem Flugton der Insekten liegt die in periodische Verdickung gebrachte O-Schicht unter der aktiv bewegten T-Lamelle, den Flügeln. Es ist klar, daß die Flügelschläge nicht etwa an jedem Knotenpunkt der Molekularwelle erfolgen können, weil die Welle viel zu rasch dem Insekt vorauseilt. Es werden auch hier zunächst periodisch Massenanhäufungen erzeugt, die dann Molekular- und Massenwellen bewirken.

C. In die Gasflamme eingeblasene Transversallamelle.

In meinen früheren Arbeiten habe ich mich mit diesem Fall eingehend beschäftigt, aber meine Darstellung in (2) ist schwerfällig. Ich kann dem jetzt mit Hilfe der Ultraamplitudestellungen abhelfen und damit zugleich einen Einblick in das Geschehen geben, der für Späteres nützlich wird. Wenn man eine Luftlamelle in eine etwa dreimal rascher fließende Gas-

Digitized by Google

flamme bläst, beginnt diese zu tönen und zeigt das in ((1), Fig. 13) gezeichnete Bild, d. h. den Hiatus bei *H* in der nachstehenden Fig. 3 mit schwach glühendem Gase ausgefüllt. Verstärkt oder verringert man die Geschwindigkeit des Luftstromes, so wird der Ton entsprechend höher oder tiefer. Geht man in diesen Richtungen ein wenig zu weit, so hört die Flamme auf zu tönen und läßt sich in den entsprechenden Stellungen, die ich als *Ultraamplitüdenstellung* bezeichne, bequem photographieren. Die Umrisse der beiden so gewonnenen Photographien sind in Fig. 3 ineinander gezeichnet worden. Man kann danach die Bewegung, die die T-Lamelle und die Flamme beim Tönen machen, konstruieren. Der T-Strom trifft auf die Flamme zwischen *b* und *p*, hier wulstet sich die besonders stark erglühende Flamme vor. Der Wulst bei *b* weist auf eine starke Gasstauung hin, um so stärker, als die hier, wegen der Langsamkeit ihres Stromes, nach oben abgelenkte T-Lamelle sehr viele Leuchtgasmolekel wegen des als „innere Reibung" bezeichneten Molekularaustausches mit sich reißen muß. Der T-Strom dringt weiterhin tief in die Flamme ein und läuft bis in die hintere obere Spitze des Hiatus, wo man ihn nicht weiter verfolgen kann. Der Luftstrom kühlt das Gas unter seine Leuchtwärme ab, weshalb der Raum bei *H* dunkel erscheint, trotzdem eine erhebliche

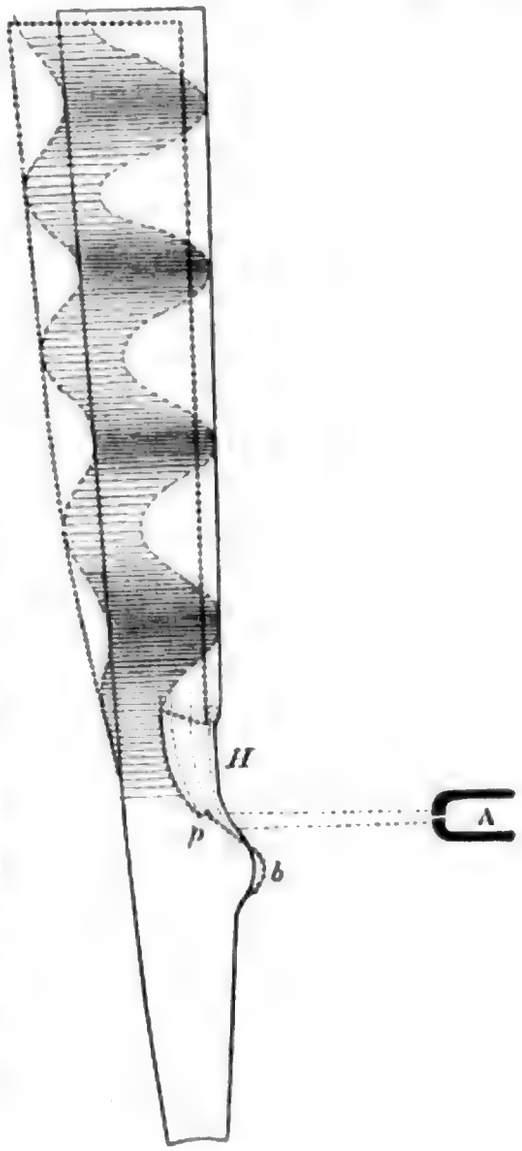


Fig. 3. Umrisse einer Rundflamme; der ausgezogene Umriß gibt das photographische Bild der Flamme in der negativen Ultraamplitudenstellung, die grob punktierte Linie das Bild in positiver Ultrastellung. *H* dunkler Hiatus in der Flamme, *b* Vorwulstung der Flamme, *A* Spaltrohr, die Richtung der aus ihm blasenden Luft ist angedeutet.

Digitized by Google

Menge Leuchtgas durch ihn hindurch strömt. Dies Gas entzündet sich wieder über dem Hiatus und bildet dessen lebhaft grünblau leuchtende Deckschicht. Bläst man die Flamme aus einer CO_2-Bombe an, so wird der Ton viel tiefer und der Hiatus viel höher, wohl weil der Strom in diesem Fall viel kälter ist als der Luftstrom. Das von mir in (1) berichtete Durchblasen der Gasflamme beruht auf dieser Abkühlung. Das Leuchtgas wird auch seinerseits durch den Luftstrom in der Diagonale der Kräfte abgelenkt. Bei dem stärkeren T-Strom ist die Ablenkung nach links viel bedeutender als bei dem schwächeren Strom, aber auch hier zeigte sich noch eine deutliche Ablenkung, als diese Flammenphotographie mit der Aufnahme der nicht angeblasenen Flamme zur Deckung gebracht wurde. Tritt die Labilstellung ein, so verengt und erweitert sich der Hiatus etwa in der Weise, wie es die fein punktierten Linien in ihm angeben. Um den Übergang von der positiven Ultrastellung in den labilen Zustand zu verstehen, ist folgendes zu beachten. Unter und hinter dem Hiatus ist das Leuchtgas komprimiert, oberhalb besteht Verdünnung, also Zug der T-Lamelle in die Höhe, teils weil der Gasdurchtritt durch den Hiatus etwas erschwert sein muß, teils weil der oben links im Hiatus erfolgende Eintritt der T-Lamelle in die Flamme evakuierend wirkt. Sobald der Druck der T-Lamelle etwas abgeschwächt wird, muß die Hinterwand des Hiatus etwas steiler nach oben gehen. Dann kann das Gas aus dem Wulst bei *b* leichter und reichlicher an der Hinterwand des Hiatus, diese wellenförmig nach vorne ausbuchtend, entweichen. Es geht dann desto weniger Gas durch den Hiatus nach oben, so daß der negative Druck an der Decke des Hiatus steigt, dies um so mehr, als die Evakuation weiter nach vorn verlegt wird. Die T-Lamelle wird also um eine große Strecke, jedoch bei weitem nicht ganz der negativen Ultrastellung genähert. Daher kann das Gas reichlich aus dem Wulst entweichen; das gestattet aber der T-Lamelle wieder von unten her in den Hiatus vorzudringen. Es kommt bei diesem Vorgang, also bei der Labilstellung, auf die relativen Geschwindigkeiten an, die, wie das meiner früheren Arbeit zu entnehmen ist (2), das Verhältnis der Geschwindigkeiten 1 : 2,5 bis 3 haben. Die Spitze in der Flamme bei *p* kann ich zu meinem größten Bedauern nicht

Digitized by Google

recht erklären. Die Schwingung der T-Lamelle ähnelt der Schwingung der aufschlagenden Feder einer Zungenpfeife, denn sie geht nicht, wie bei einer durchschlagenden Feder über die Ruhelage hinaus. Denkt man sich die strömende Luft von einer dünnen Hautröhre umhüllt und mit deren Hilfe krumm gebogen, so wird sie, freigegeben, nicht durch den Nullpunkt pendeln, sondern nur sich gerade strecken, weil die Deviation nur Massen betroffen hat, die fortfliegen und die Streckung lediglich durch die nachrückenden Massen geradeaus fliegender Molekel erfolgt.

Die der Diagonale der Kräfte entsprechende Verschiebung der Molekel des Leuchtgases führt zu dem in Fig. 3 gezeichneten schraffierten Flammenbild, wenn von der positiven Ultraamplitude ausgegangen wird. Man erkennt 1. eine laufende Welle; 2. eine Verdichtung und 3. eine Verdickung. Für die Entstehung der Molekularschwingungen halte ich die Welle für wirkungslos, die Verdichtung für wenig wirksam, nur die Verdickung im Anfang ist für die Klangerzeugung unerläßlich. Die Wellenbewegung kommt nämlich für die Sirene nicht in Betracht und bei den Schneidentönen im Wasser kann nur die Verdickung wirksam sein.

D. Die Gasreibungsklänge.

Diese von Tyndall entdeckten Klänge entstehen leicht, wenn man aus einem Doppelspalt einerseits brennendes Gas, andererseits mit größerer Geschwindigkeit Luft ausströmen läßt. Es wird dann, wie ich finde, eine schön leuchtende T-Lamelle deutlich sichtbar. Wird die Fläche der musizierenden Flammenlamelle betrachtet, so sieht man einen grünblau leuchtenden Bogen, während die übrige Fläche der Flamme nur schwach blau leuchtet.

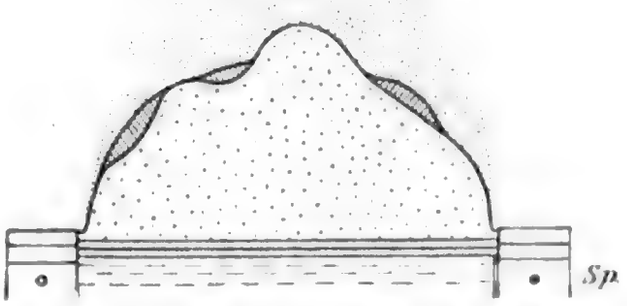


Fig. 4. Leuchtbogen, gezeichnet nach einem photographischen Negativ. Bei *Sp.* liegt der Doppelspalt. Der Leuchtbogen der Flamme hat an drei Stellen einen doppelten Kontur. Unter dem Bogen leuchtet die Flamme sehr schwach, oberhalb des Bogens etwas stärker, was durch die Punktierung angedeutet werden soll. Nat. Gr.

Digitized by Google

Der Bogen rührt lediglich von der T-Lamelle her, die auch hier wieder in Ultraamplitude ruhend und in labiler Lage schwingend auftreten kann. Wo die Leuchtlinie doppelt ist, rührt das davon her, daß die Lamelle schwingt und die Flamme tönt. Der unregelmäßige Verlauf des Bogens rührt zum Teil von Unregelmäßigkeiten der Spalten her, die aber so gering sind, daß der Mechaniker sie nicht beseitigen konnte. Die Seitenansicht des Leuchtbogens zeigt je nachdem die schwingende oder in Ultrastellung befindliche T-Lamelle. Die photographischen Linsen geben keinen guten optischen Durchschnitt, weil auch die Bogenteile vor und hinter dem Durchschnitt, den man haben will, mit abgebildet werden. Sogar das menschliche Auge gibt keinen genügend feinen Durchschnitt, so daß es erst weiterer Studien bedurfte, um das photographische Bild, das nach dem Negativ in der Fig. 5 wiedergegeben wird, als Durchschnitt zu kopieren. Ein guter optischer Durchschnitt würde durch stark vergrößernde Linsen erlangt werden, aber man würde mit diesen Linsen in die Flamme hinein kommen, auch zu viel Zeit für die Aufnahme brauchen.

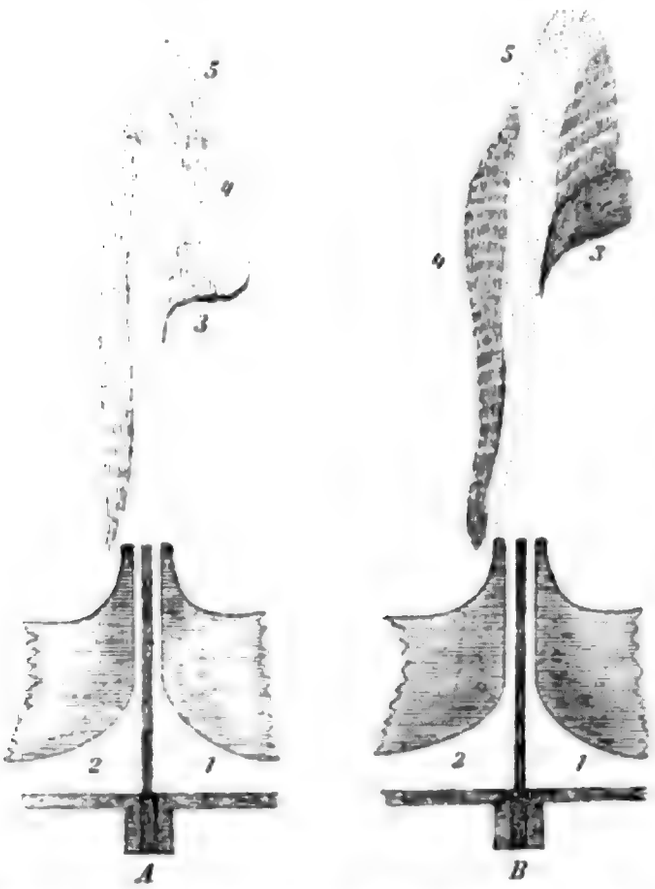


Fig. 5. *A* Flamme mit T-Lamelle in der negativen Ultraamplitude. *B* T-Lamelle in Schwingung, Flamme tönend. Aus dem Rohr *1* des Doppelspaltes kommt die Luft, aus *2* das Leuchtgas. *3* T-Lamelle, *4* blaue Wand des Leuchtgases, *5* gelb brennende Flammenspitze. Aus etwas vergrößernden Negativen herausgezeichnet.

Für den Nachweis der T-Lamelle könnte das Gesagte genügen, aber der Tatbestand ist so auffallend, daß etwas weiter auf ihn eingegangen werden darf.

Wenn man einen Lochbrenner in der Weise, wie es Fig. 6

Digitized by Google

UNIVERSITY OF

andeutet, mit einer durch Schrauben zentrierbaren Hülse bis *genau* zu der Höhe, die die Figur angibt, umhüllt und durch den Brenner Leuchtgas, durch die Hülse Luft mit einem Druck von etwa 40 mm Wasser im Gebläse treibt, so erhebt sich die Gasflamme, sobald die Zentrierung sehr genau geworden ist, hoch über den Brenner und bildet eine blau leuchtende, rauschende Flammenwolke in der Luft. Vermindert man den Luftdruck oder vermehrt man den Gasdruck vorsichtig, so entsteht eine normale Rundflamme, aber diese stellt sich hoch über den Brenner frei in der Luft schwebend, so wie es die Fig. 6 zeigt.

Fig. 6. *1* Lochbrenner. *2* Hülse um den vorigen für Gebläseluft. *3* Rand der über dem Brenner schwebenden Flamme, stark grünblau leuchtend, von ihm abgehend schwache T-Lamelle in negativer Ultraamplitude. *4* Dunkel brennender Gasmantel. *5* Flammenkern, nicht leuchtend, darüber gelb leuchtende Flamme.

Dem Bilde ist zu entnehmen, daß die Flamme genau in der Höhe beginnt, wo der mit Luft gemischte Gasstrom mit derselben Geschwindigkeit nach oben geht, mit der die Entzündung der Mischung nach abwärts fortschreitet; die leuchtende Randlinie ist in dem Sinne eine *isodrome Linie*. Da an dieser Linie die T-Lamelle entsteht, so dürfte der Vorgang so zu deuten sein, daß die plötzliche Erhitzung mit einer Verdichtung verbunden ist, die einen Teil des Gases den geraden Aufsteig erschwert und es seitlich in die Lufthülle hinein treibt. Dabei wäre noch die innere Reibung zu berücksichtigen, doch das würde mich zu weit führen.

Daß die Leuchtlinie in Fig. 4 eine Isodrome ist, kann jetzt nicht verkannt werden. Regelmäßiger und instruktiver gestalten sich die Kurven, wenn man die Spalten viel kürzer macht und *zwei* Spalten für die Luft-

Digitized by Google

lamelle anbringt, so daß ein Dreifachspalt entsteht. Man kann dann den Luftstrom auf den Seiten des Gasstromes gleich stark oder auch verschieden stark machen, indessen haben die T-Lamellen Neigung isochron zu schwingen.

Die Flächen unter den Isodromen sind vollständig dunkel, woraus folgt, daß die T-Lamelle, die ich nur an dem Gipfel der Isodromen sehe, plötzlich in dem dunkeln Raum aufleuchtet. Die Kurven sind je nach der Geschwindigkeit von

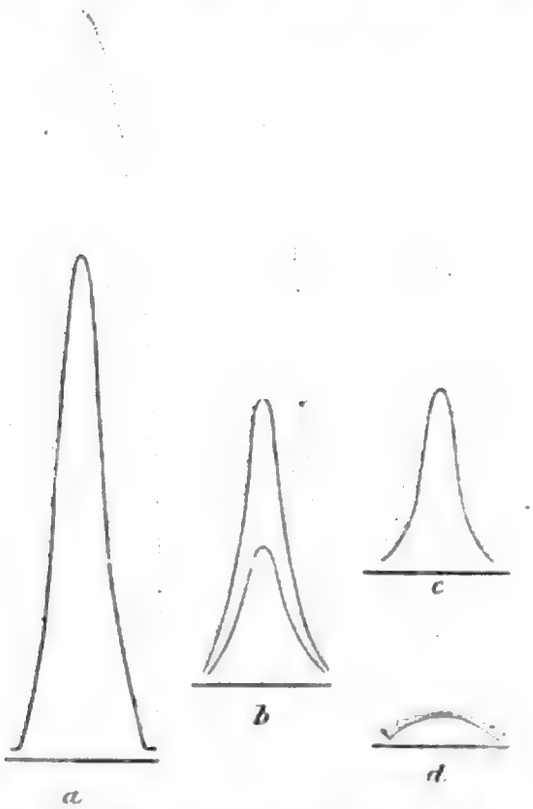


Fig. 7. Isodrome Kurven nach 1,6 mal vergrößerten Negativen gezeichnet. In *a*, *c* und *d* war der Luftstrom beiderseits gleich stark, in *b* war er auf der einen Seite stärker als auf der anderen.

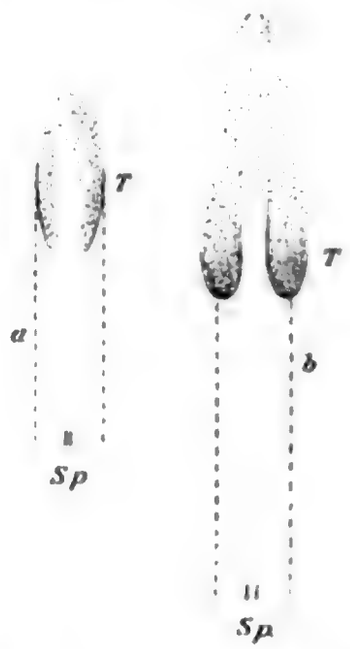


Fig. 8. Querschnitte der Gaslamelle. *Sp.* der Spalt für das Gas, *T* die T-Lamelle auf beiden Seiten der Gaslamelle und nahe in gleicher Höhe. In *8 A* T-Lamelle in positiver, in *8 B* in negativer Ultraamplitude. Kontur des dunkeln Gasstromes gestrichelt.

Gas- und Luftstrom verschieden, und wenn ein Ton, entsteht ist er bei den hohen Kurven höher als bei Fig. *d*, wo ein leiser Ton von unter 100 Schwingungen zu entstehen pflegt. Die Spalten waren bei Herstellung dieser Figuren 0,3 mm weit und 8 mm lang, standen nahe 2 mm auseinander. Da die Gaslamelle an der Wurzel durch die Reibung etwa auf das Zehnfache auseinander gezogen wird, scheidet sie an ihrer Basis viel saure Flüssigkeit ab, die rasch die Spalte verschließt. Ich habe daher Rillen um die Spalte legen lassen, doch dürfte

Digitized by Google

Erhitzung des Spaltrohres auch dienen können. Man kann bei diesen schmalen Lamellen recht gute Querschnitte erhalten, wie die vorstehende Fig. 8 zeigt.

In dieser Figur sind die Ultrastellungen durch Veränderungen des Gasdruckes gewonnen, daher ist die Flamme bei der positiven Ultrastellung kleiner als bei der negativen Stellung. Zwischen beiden Lagen findet sich die Labilstellung, die einen großen Teil der musikalischen Skala umfaßt.

Die Bildung und die Tätigkeit der T-Lamelle hängt mit der Reibung zwischen den Lamellen zusammen. Bei der Entzündung des gut mit Luft gemischten Leuchtgases wird eine starke Hitze entwickelt und dementsprechend ein momentaner Druck, also eine Verdichtung, die zu einer Anhäufung von Gas unter der Lamelle führen muß. Tritt die Labillage ein, so wird die Anhäufung und deren *Entzündung* periodisch werden, weshalb der dabei entstehende Klang relativ stark ist. Dies habe ich nicht weiter verfolgt, weil für den vorliegenden Zweck die Tatsache genügt, daß eine T-Lamelle sichtbar wird und daß man sieht und hört, wie ihre Schwingung und die Entstehung eines Klanges untrennbar verbunden sind.

E. Die Schneidenklänge.

In meiner früheren Arbeit (1) habe ich mit Fig. 11 gezeigt, daß sich an einer normal gegen den O-Strom liegenden Schneide die T-Lamelle und deren Schwingung erkennen läßt, wenn aus einem Doppelspalt strömende CO_2 so die Schneide trifft, daß der Strom von der Schneide aus auf eine vorbei strömende Luftlamelle stößt. Ferner zeigte ich dort in Fig. 7 und 8, daß bei Einlagerung eines Keiles in eine Luftlamelle die erste akustische Bewegung ganz dicht an der Schneide des Keiles und sogar etwas höher als die Schneide sichtbar wird. Dagegen mußte ich sagen, daß ich die Schlierenfigur der CO_2 am Keil nicht zu deuten vermöge. Da Wachsmuth, der gerade letzteres Problem weiter verfolgt hat, keine Transversallamelle gefunden hat, und da zunächst nicht einzusehen war, wie überhaupt an einem Keil eine T-Lamelle entstehen und arbeiten kann, habe ich meine Untersuchungen mit Hilfe des in Fig. 9 abgebildeten Apparates weiter geführt.

Die Röhren (Fig. 9, 10 u. 12) wurden mit einem U-förmigen

Manometer verbunden, dessen Schenkel etwa 70° gegen die Vertikale geneigt lagen. Die Ablesung des Menikus geschah durch etwa 5 mal vergrößerndes Mikroskop, das durch eine Schraube von 5 mm Gefälle parallel dem Schenkel des Manometers verschoben wurde und 0,01 mm abzulesen gestattete. Für die

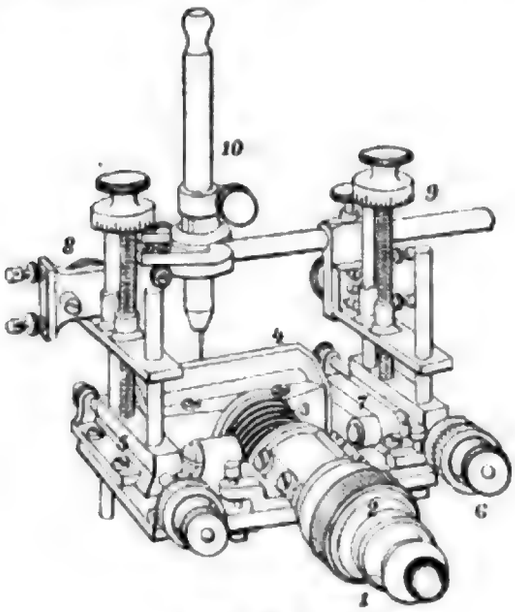


Fig. 9 *A*.

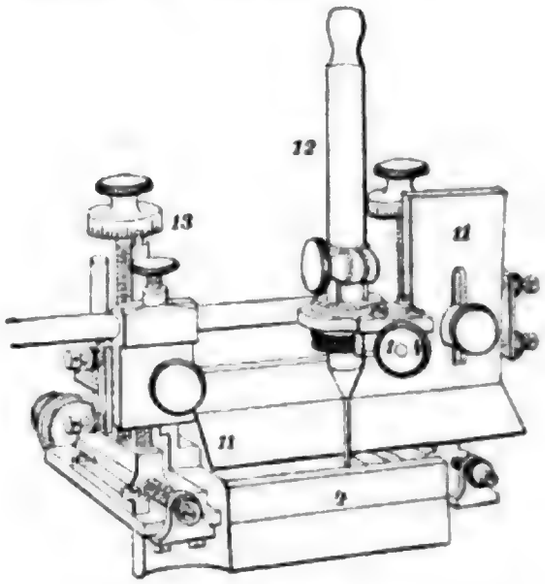


Fig. 9 *B*.

Fig. 9 *A*. Ansicht von dem Rohr *1* zum Einblasen aus aufgenommen. Fig. 9 *B*. Ansicht von der Spaltseite aus. Die *X*-Achse verlaufe in Richtung des Rohres, die *Y*-Achse in Richtung der aus dem Spalt fließenden Luft, die *Z*-Achse liege in Richtung der Länge des Spaltes. *1* Öffnung des Rohres. *2* Schraubenkopf mit Teilung zur Verengung des Spaltes. *3* Spiralfeder für die Einstellung der Spaltweite. *4* Spalt. *5* Schlitten der linken Seite für die Führung der Schneide in der Richtung *X*. *6* Geteilter und mit Nonius versehener Schraubenkopf für den Schlitten der rechten Seite. *7* Drehungsachse in Richtung der *Z*-Achse, um den Schlitten mit Hilfe der Spannschrauben über 9 *A* genau parallel der *X*-Achse stellen zu können. *8* Platte zum Anschrauben der Schneide *11*, mit Schrauben zur genauen Parallelstellung mit dem Spalt. *9* Stange, die die Rohre *10* u. *11* zu tragen hat, befestigt an dem Schlitten der rechten Seite. *10* Rohr mit Seitenloch. *12* Rohr mit Endloch, beide Rohre haben den gleichen Wert von *Z* in bezug auf den Spalt, sind im übrigen mit Hilfe des Schraubenkopfes *14* um ihre Längsachse drehbar. *13* Schraubenkopf für die Bewegung der Röhren parallel der *Y*-Achse. Die Einheit der Teilungen ist 0,01 mm. Länge des Spaltes beträgt 6 cm. Da feine Einstellungen erforderlich werden, hätte der ganze Apparat etwas solider sein sollen, die Einstellung der Schlitten parallel der *X*-Achse ist etwas grob und unbequem. Die Röhren müßten verschieden geneigt eingestellt werden können, was jetzt nicht der Fall ist.

vorliegende Arbeit genügt die Ablesung bis 0,1 mm. Das Manometer wurde mit Äthyläther beschickt und hatte an den Enden Erweiterungen, die mit Äther gefüllt wurden und die Verdunstung der Flüssigkeit im Rohr genügend verhinderten. Das Rohr *12* trägt an seinem *Ende* die Öffnung. Diese war

Digitized by Google

ursprünglich so eng, daß die Luft bei den geringen, hier in Frage kommenden Druckhöhen, d. h. unter 20 mm Äther, nicht hindurchging, es mußte der Endgang auf 0,3 mm erweitert werden, doch dürfte die adhärierende Luftschicht diese Weite sehr verringern. An Orten, wo die Kurve regelmäßig und fast gerade abfällt, dürfte der gefundene Druck dem tatsächlichen Druck des eingestellten Ortes nahe entsprechen, an dem Gipfel der Kurve des Druckes in der O-Lamelle wird die Lesung immer etwas zu klein sein. Vor dem Loch wird zwar eine T-Lamelle liegen, aber da diese nach den Seiten freiesten Abfluß hat, wird die Druckminderung durch diese kaum in Betracht kommen. Das Seitenlochrohr *10* hat eine 0,3 mm große Öffnung an senkrecht abfallender Wand. Ist die senkrechte Stellung durch Umlage um 180° gesichert, so sollte man erwarten, durch dieses Rohr Aussagen über die Größe der inneren Reibung zu erhalten, denn man bringt durch dasselbe eine ruhende Luftschicht an die bewegte Lamelle heran. Leider entsteht unter dem Rohr unvermeidlich eine T-Lamelle und diese evakuiert das Rohr in schwer zu bestimmender Weise über das Maß der inneren Reibung hinaus. Man kann daher von den Anzeigen eines *negativen* Druckes in der Lamelle keinen Gebrauch machen, wohl aber werden die Aussagen des Seitenlochrohres beweisend, wenn ein *positiver* Druck angezeigt wird.

Die richtige Einstellung und Führung in der O-Lamelle wird wie folgt gesichert. Man nimmt den Druck etwa 0,2 bis 0,3 mm seitlich von der Mitte entfernt 0,5 mm über den Spalt und bewegt dann das Endlochrohr so weit über die Mitte hinüber, bis man wieder denselben Druck erreicht hat. Daraus berechnet sich dann die Mitte und es wird untersucht, wo die Mitte in 10 mm Höhe über dem Spalte liegt. Der halbe Fehlerbefund wird mit Hilfe der Spannschrauben korrigiert und dann die Untersuchung noch einmal ausgeführt. Wenn das Druckmaximum etwa 100 bis 120 mm beträgt, fällt der Druck seitlich innerhalb der Breite von 0,1 mm um 10 bis 20 mm, man muß also eine Einstellung von 0,001 mm machen können, um den Anforderungen zu genügen. Weil die Einstellung der Spannschrauben etwas grob und unbequem war, habe ich nicht feststellen können, ob der Oktavenumschlag, auf

Digitized by Google

den Wachsmuth so hohes Gewicht legt, eine Folge von ungenauer Führung, von Wirbeln oder von Unsymmetrie des Keiles sei, oder ob er theoretisch notwendig ist.

8,811 mm meines Äthermanometers waren gleich 1 mm Wasserdruck. Da nach Bunsen 1 cm³ Wasser = 773 cm³ Luft wiegt, so wird eine Luftsäule von 773 mm bei normalem Luftdruck und 0° C. einer Äthersäule meines Manometers von 8,811 mm Höhe das Gleichgewicht halten. 1 mm dieser Äthersäule entspricht daher einer Luftsäule von 773 / 8,811 = 87,74 mm Höhe, die genannte Dichte überall in dieser Säule vorausgesetzt. Ich rechne 2 g für hiesiges Institut zu 18632,2 mm

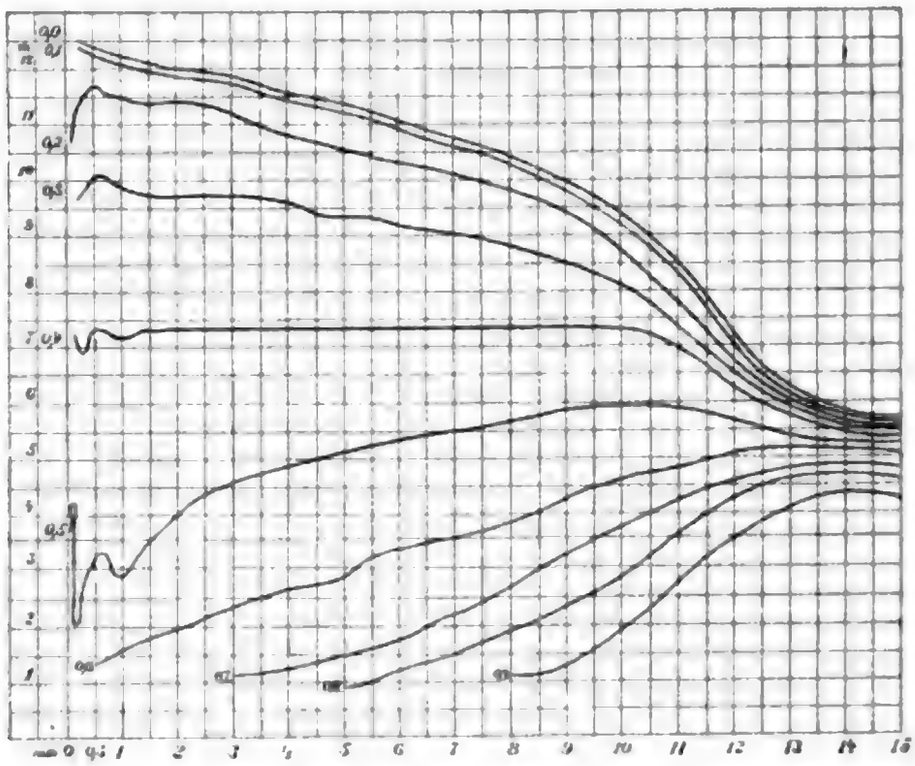


Fig. 10. Geschwindigkeiten von den Stromfäden einer Luftlamelle, die in der Mitte und 0,1, 0,2 bis 0,9 mm seitlich von der Mitte liegen, verfolgt in dem Abstand 0 bis 15 mm.

und habe also, um den Druck in Geschwindigkeit umzurechnen den Ansatz:

$$\sqrt{d} \cdot 87{,}74 \cdot 18632{,}2 = v \quad \text{oder} \quad \lg \sqrt{d} + 3{,}0673 = \lg v,$$

wo d den Druck und v die Geschwindigkeit bedeutet. Da die Beobachtungen fast immer im Lauf eines Vormittags beendet waren, erschienen Reduktionen für Barometer und Temperatur nicht erforderlich.

Um das Verhalten des Schneidenklanges zu studieren, wird

Digitized by Google

es nötig, die Struktur der O-Lamelle zu kennen. Ich habe für die Spaltweiten 0,28, ferner 0,52 und 0,1 mm die Geschwindigkeiten festgestellt bei Maximalgeschwindigkeiten von 12 bis 15 m die Sekunde. Fig. 10 gibt eine stark verkleinerte Darstellung der Geschwindigkeiten der Lamelle aus dem Spalt von 0,52 mm.

Es ist der Verlauf der Geschwindigkeit in der Mitte der Lamelle, dann seitlich in den Abständen von der Mitte gleich 0,1, 0,2, 0,3 mm etc. in Ordinaten, deren numerischer Wert in der *Y*-Achse zu ersehen ist, angegeben. Dabei wird angenommen, daß die Lamelle beiderseits von 0 symmetrisch sei, was nur annähernd zutrifft. Die Zahlen an der *X*-Achse geben die Entfernungen von dem Spalt an, in denen die bezügliche Geschwindigkeit gefunden wurde. Da in der *Y*-Achse 5 mm den Wert von 1 m, in der *X*-Achse den Wert von 1 mm bedeuten, so leidet die graphische Darstellung an erheblicher Verzerrung. Als typisch für das Verhalten in der O-Lamelle läßt sich folgendes angeben. 1. In etwa 0,5 mm Entfernung vom Spalt erreicht die Lamelle über die doppelte Breite des Spaltes. 2. Die Unterschiede der Geschwindigkeiten sind in der Mitte der Lamelle erheblich kleiner, als an deren Außenwand. 3. Die Unterschiede der Geschwindigkeiten verringern sich erheblich mit der Zunahme der Entfernung vom Spalt. 4. Die mittleren Lamellen, soweit sie der Breite des Spaltes entsprechen oder nur wenig darüber hinausgehen, nehmen fortdauernd an Geschwindigkeit ab, mit besonderer Beschleunigung in einer etwa der 20 fachen Breite des Spaltes entsprechenden, übrigens wohl auch von der Anfangsgeschwindigkeit umgekehrt abhängigen Entfernung. 5. Die jenseits der Spaltbreite liegenden Stromfäden erhalten zunächst eine Vermehrung ihrer Geschwindigkeit infolge der inneren Reibung, weiterhin nimmt dann auch ihre Geschwindigkeit ab. 6. Die benachbarten Schichten ruhender Luft werden allmählich mit in die Bewegung hineingerissen, dadurch verbreitert sich die O-Lamelle, so daß z. B. die Lamelle aus 0,28 Spaltweite in 14 mm Entfernung vom Spalt eine Breite von 4 mm gewonnen hat. 7. Die Geschwindigkeitsunterschiede gleichen sich immer mehr aus, je weiter sich die Lamelle von ihrer Wurzel entfernt. 8. Die Lamelle enthält Wirbel, wie schon Hr. Rubens mir gegenüber auf der Naturforscherversammlung in Kassel

Digitized by Google

betonte. Man erkennt das Vorkommen von Wirbeln daran, daß der Gang der Geschwindigkeiten Wellen zeigt, die wohl nur dadurch erklärt werden können, daß durch mitlaufende oder entgegenlaufende Wirbelströme die Geschwindigkeiten erhöht oder herabgesetzt werden. Sonderlich störend scheinen diese Wirbel, die bei Verschmälerung des Spaltes etwas verstärkt auftreten, nicht zu sein. Die Wirbel entstehen, weil sich die Lamelle, sobald sie den Spalt verläßt, ausbreitet. Die höchst unregelmäßigen Veränderungen der Geschwindigkeit, die in Fig. 10 im *Beginn* der Kurve auftreten, haben keine reelle Bedeutung, sondern sind nur dahin zu verstehen, daß die Luft in verschiedenen Richtungen an dem Lochrohr vorbei gestrichen ist.

Mit Hilfe des Seitenlochrohres ist es leicht, eine Bestätigung und Erweiterung des von mir (1) an den CO_2-Schlieren bezüglich der T-Lamelle Ermittelten zu gewinnen. Es wurde eine horizontal liegende Schneide bis in die Mitte einer O-Lamelle vorgeschoben und dann das Seitenlochrohr so vor dieser Schneide orientiert, daß die Öffnung gegen die Schneide gerichtet war. Es mußte also statt des sonst vorhandenen starken negativen Druckes ein positiver Druck auftreten, wenn eine T-Lamelle entstanden war und in das Seitenloch hineinblies. Das Resultat eines der Versuche ist folgendes.

Tabelle I.

Spalt 0,52 mm. Schneide 4,5 mm über Spalt. Wasserdruck im Gebläse 47 mm. $B = 764$ mm Hg. $t = 17°$.

Höhe der Öffnung über dem Spalt in mm	2,5	3	3,5	4	4,1	4,12	4,16
Druck in der freien Lamelle	−21,4	−21,8	−21,8	−21,4	—	—	—
Druck bei vorgeschobener Schneide	−21,0	−18,0	−13,6	+ 0,4	+4,2	5,2	8,0
Höhe der Öffnung über dem Spalt in mm	4,20	4,24	4,28	4,32	4,36	4,4	4,44
Druck in der freien Lamelle	—	—	—	—	—	—	—
Druck bei vorgeschobener Schneide	9,2	10,2	11,2	10,2	9,0	7,6	6,0

Digitized by Google

Tabelle I (Fortsetzung).

Höhe der Öffnung über dem Spalt in mm	4,48	4,50	4,6	4,7	4,8	4,9	5,0
Druck in der freien Lamelle	—	−20,0	—	—	—	—	−19,7
Druck bei vorgeschobener Schneide	5,4	5,2	4,6	+2,0	−1,0	−1,9	− 1,2

Die horizontale Komponente der T-Lamelle erreicht also in vorliegendem Fall, der übrigens für jedes 0,01 mm verfolgt wurde, 0,2 mm unter der Schneide ihr Maximum, ein Einfluß der T-Lamelle beginnt schon 2 mm unter der Schneide sichtbar zu werden. Die weitere Verfolgung in die tönende Lamelle hinein hat hier kein Interesse. Bei einer um 45° geneigten Schneide, die 670 Schwingungen bewirkte, war das positive Druckmaximum 15,3 mm, wo sich ohne Schneide im O-Strom −12,6 mm fand. Der Geschwindigkeitsdruck bei zurückgezogener Schneide in der Mitte war 93,3 mm. Die T-Lamelle machte sich auch in diesem Fall 2 mm unter der Schneide merkbar. Bei einer Keileinlage (Keilwinkel 2° 23′) war die Druckkomponente 2,8 mm, während an dieser Stelle ohne Einlage −4,0 mm und ein Geschwindigkeitsdruck von 66 mm gemessen wurde. Ich kann meine Röhren nicht nahe an die Keilschneide heranbringen, dies erklärt die Kleinheit der gefundenen Werte, die aber dennoch das Vorhandensein einer T-Lamelle *völlig bestätigen*. Der Ort des Maximums lag etwa 0,3 mm *über* der Schneide, entsprechend den in (1) gegebenen Figg. 7 u. 8. Die T-Lamelle biegt sich etwas nach oben; auch an der Schrägschneide lag das Maximum etwas über der Schneide.

Die Entstehung der T-Lamelle am Keil dürfte durch die *Reflexion elastischer Moleküle* erfolgen.

Sei *K* (Fig. 11) der in den O-Strom eingelagerte Keil, so werden die mittelsten Stromfäden von ihm in der gezeichneten Richtung reflektiert werden. Würden diese Stromfäden undurchdringlich sein und sich wie feste Wände verhalten, so würde der benachbarte und der nächstfolgende Stromesfaden so reflektiert werden, wie es die Fig. 11 auf der linken Seite zeigt. Die Reflexion würde nämlich eine rechtwinklige Abknickung zum

Digitized by Google

O-Strom nicht überschreiten können, denn die weiter seitlich liegenden Fäden würden in sich selbst reflektiert werden und jene Abbiegung dem Strom entgegen, wie sie auf der rechten Seite vom Keil gezeichnet ist, nicht gestatten. Die reflektierten Fäden oder Lamellen sind ohne Zweifel nicht als feste Wände zu betrachten, sondern werden teilweise durch die auftreffenden Seitenlamellen durchsetzt, teilweise durch sie abgelenkt werden. Auf der rechten Seite in der Zeichnung habe ich angenommen, daß durch diese Verhältnisse der Reflexionswinkel halbiert werde, aber auch dies führt rasch dazu, daß eine T-Lamelle sich zu bilden beginnt, die dann bald durch Anprall und Rückstauung verstärkt werden muß. Es ist zu bedenken, daß die mittleren Fäden eine größere Geschwindigkeit haben als die seitlichen. Die in ersteren fliegenden Moleküle treffen also die Moleküle der Seitenlamellen von *hinten* her, diese werden also nicht nur abgelenkt, sondern auch etwas beschleunigt werden. In den Seitenteilen der O-Lamelle werden die Molekel rückwärts reflektiert werden, es wird hier also zunächst die Luft verdichtet werden. Wenn die Schneide sich vom Spalt entfernt, nimmt der Geschwindigkeitsunterschied zwischen den lateral aneinander liegenden Stromfäden ab. Es scheint mir, daß infolgedessen der Reflexionswinkel kleiner werden muß, so daß die T-Lamelle sich lateral weiter erstreckt, also *länger* wird und *daher* der Ton sich erniedrigt.

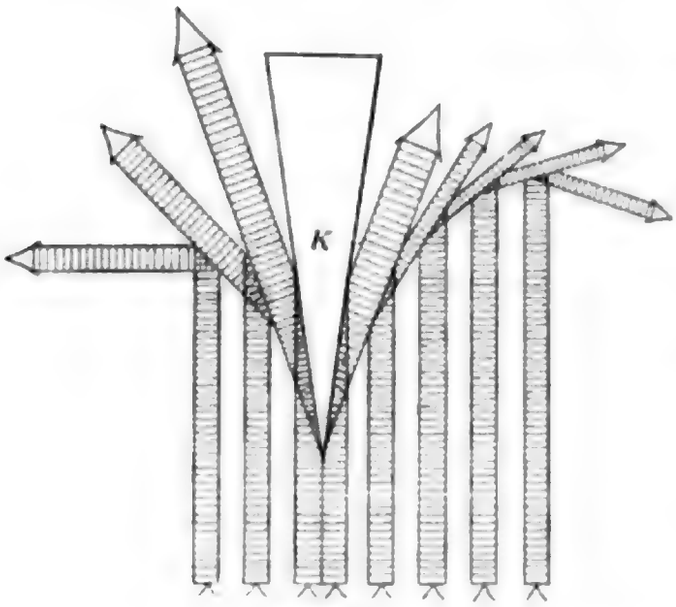


Fig. 11.

Nach meiner Darstellung muß auf der Keilfläche selbst eine Evakuation durch die T-Lamelle, also ein luftverdünnter Raum entstehen; das wird ersichtlich, wenn man die Fläche des Keiles mit Wasser bedeckt. Sobald ein Ton angeblasen wird, hebt sich die Wasserfläche in der Nähe der Schneide etwas empor.

Digitized by Google

Das Verhalten der O-Lamelle unter der Schneide werde ich in Tab. III geben, die Öffnung meines Endlochrohres ließ sich nur *0,3 mm neben* der Schneide führen. Hier erhöht sich, je nach der Tonhöhe verschieden, aber jedenfalls recht bedeutend der Druck in der Lamelle, wie die nachfolgende Tabelle II p. 858 zeigt.

Die Unregelmäßigkeiten des Ganges der Zahlen möchte ich auf Wirbel beziehen, im übrigen zeigt sich eine erhebliche Verlagerung der Druckwerte, die mindestens von 2 mm unterhalb der Schneide an, gegenüber den Werten, die sich ohne Einlagerung der Schneide finden, erheblich steigen. Die Größe und der Gang der Steigerung scheint von der Form der T-Lamelle abhängig zu sein. Die längere und in horizontaler Richtung stehende T-Lamelle des Grundtones verlagert die Linien stärkeren Druckes der O-Lamelle weiter lateralwärts als die kürzeren und mehr vertikal gestellten T-Lamellen der Klänge mit Obertönen.

Es ist nicht ganz sicher, ob die Tab. II ganz richtige Aussagen gibt, weil der Strom aus langen Spalten ähnlich, wie es die Isodrome in Fig. 4 zeigt, ungleichmäßig ist. Wenn man bei engem Spalt mit einem Kartenblatt, sei es Teile des Spaltes, sei es Teile der Schneide wechselnd deckt, erhält man ein ganzes Konzert von Klängen. Dadurch erklärt sich, daß ich früher von acht verschiedenen Klängen berichtet habe, die auftreten, während der Grundton durch Entfernung der Schneide vom Spalt sinkt. Ich kann aus dem angegebenen Grund nicht *sicher* sagen, daß die Klangänderungen, deren Wirkung die Tab. II zeigen soll, wirklich der Linie angehören, in der das den Druck messende Rohr geführt wurde.

Ich habe ((1) p. 737) für eine Spaltweite von 0,4 mm und eine Lamellenbreite von 1,37 mm angegeben, daß bei dem Ton *g* der Mitte, bei Verschiebung nach der Seite der Ton auf *fis* erniedrigt werde, dann aber auf *cis'*, also etwa eine Quinte, und endlich auf *cis''*, also deren Oktave überspringe. Dies dürfte im Zusammenhang mit der Reflexion der Luftlamellen stehen. Es wird der Teil der Lamelle, der mit größerer lebendiger Kraft begabt ist, den Ton bestimmen. Bei seitlicher Stellung des Keiles verändern sich die Verhältnisse der Reflexion so, daß die medial mehr seitlich vom Keil

Digitized by Google

Tabelle II.

Spaltweite = 0,52 mm. Geschwindigkeitsdruck in seiner Mitte bei 0 mm. Entfernung vom Spalt = 124,4 mm.
B = 768 mm Hg. T = 18°. Druck in mm Äthersäule.

Entfernung von dem Spalt in mm	1,6	1,7	1,8	1,9	2,0	2,1	2,2	2,3	2,4	2,5	2,6	2,7	2,8	2,9	3,0	3,1
Druck ohne Schneide	16,0	15,4	15,4	16,8	16,8	14,8	13,6	16,5	16,5	16,0	16,0	14,4	15,4	15,7	16,0	14,4
Druck, Schneide 3,8 mm, tiefer Grundton	24,7	23,4	25,4	27,5	29,6	28,6	28,4	29,5	33,1	34,2	33,6	36,3	35,4	38,5	37,6	37,4
Druck, Schneide 4,0 mm, Oktave	25,6	21,9	24,6	25,4	25,6	24,5	26,2	24,7	27,9	28,5	29,0	28,6	29,5	30,6	30,6	32,0
Druck, Schneide 4,5 mm, Quinte	15,4	14,2	15,4	17,2	16,5	18,6	16,4	19,4	19,0	19,8	20,7	20,3	23,8	25,7	26,2	28,5

Entfernung von dem Spalt in mm	3,2	3,3	3,4	3,5	3,6	3,7	3,8	3,9	4,0	4,1	4,2	4,3	4,4	4,5	4,6	4,7
Druck ohne Schneide	13,9	15,5	15,2	14,8	14,6	13,6	15,5	14,9	13,9	13,9	13,4	15,6	14,8	14,8	14,8	13,9
Druck, Schneide 3,8 mm, tiefer Grundton	38,3	38,4	37,7	39,9	37,6	40,6	**41,3**	41,4	41,4	41,6	41,6	45,0	45,8	45,5	45,8	45,6
Druck, Schneide 4,0 mm, Oktave	32,4	33,0	34,0	35,0	35,4	36,7	37,1	37,7	**37,6**	39,6	46,2	51,9	54,2	55,7	57,8	58,5
Druck, Schneide 4,5 mm, Quinte	28,7	32,5	33,0	34,2	35,5	36,1	36,9	37,3	37,6	37,5	37,4	36,7	36,0	**36,3**	39,2	45,6

Digitized by Google

liegenden Lamellen rascher gehen als die unmittelbar am Keil anliegenden. Daher muß die T-Lamelle mehr in die senkrechte Stellung hinüber gedrückt werden, sich also der positiven Ultrastellung nähern und hohe Töne geben. Daß diese Erklärung weiterer Untersuchungen bedarf, kann ich leider nicht verkennen.

Bezüglich der Oktavensprünge Wachsmuths hatte ich ((1) p. 737) gesagt, daß sehr plötzlich, mehr oder weniger stark, ein harmonischer Oberton, Oktave oder Duodecime einsetze, während der Grundton laut oder leise mit der Entfernung der Schneide weiter sinke. Letzteres habe ich p. 735 erhärtet, wo ich dies Absinken von 2,2 mm Schneidenabstand bis 24,57 mm verfolge und den Tonabfall von 4096 durch neun Stufen bis 258 Schwingungen vorführe. Selbst wenn ich darin recht behalten sollte, daß es sich bei guter Führung des Keiles nur um *Klangwechsel* handle, ist die Erscheinung auffallend und rechtfertigt den Versuch, zu ihrer Erklärung beizutragen. Wird anstatt eines Keiles ein keilförmiges *Spaltrohr*, desen Schneide 10 mm lang und dessen Spalt 0,2 mm weit ist, benutzt, so zeigt der Druck in dem Spaltrohr das in nachfolgender Tab. III dargestellte eigentümliche Verhalten.

Tabelle III.

Höhe über dem Spalt in mm	3,0	3,01	3,02	3,03	3,04	3,05	3,06
Druck in mm bei Entstehung des *Grundtones*	136,2	**136,4**	134,7 126.4	129,7 123,9	125,0 122,4	124,6 122,0	123,9 122,4
Höhe über dem Spalt in mm	3,07	3,08	3,09	3,10	3,11	3,12	
Druck in mm bei Entstehung des *Grundtones*	125,2 121,6	122,7 122,0	122,1 121,7	122,2 121,7	121,5 120,8	**119,9**	

Höhe über dem Spalt in mm	3,26	3,27	3,28	3,29	3,30	3,31
Druck in mm bei Entstehung der *Oktave*	114,6	114,3	**115,0**	110,7 127.0	110,1 128,4	110,6 127,8
Höhe über dem Spalt in mm	3,32	3,33	3,34	3,35	3,36	3,37
Druck in mm bei Entstehung der *Oktave*	124,0 124,2	124,3	122,8	122,2	120,8	119,6

Tabelle III (Fortsetzung).

Höhe über dem Spalt in mm	6,08	6,09	6,1	6,11	6,12	6,13	6,14	6,16	6,17
Druck in mm bei Entstehung der *Duodecime*	48,2	48,3	**48,4**	**60,6**	59,7	59,5	60,2	59,3	59,2

Sobald der Grundton entsteht, ***sinkt*** der Druck unter der Keilschneide (in dem vorliegenden Fall um 17 mm), sobald der Oktavensprung eintritt oder der Quintensprung, ***steigt*** der Druck (im vorliegenden Fall um 10 und 12 mm). Diese Erscheinung wird ***konstant*** beobachtet bei verschiedener Spaltweite und bei verschiedenem Luftdruck. Die Schwankungen bei dem Entstehen der Sprünge beobachtet man auch neben der Schneide. Wenn die T-Lamelle zu schwingen anfängt, weicht die Luft unter der Schneide nach der Seite hin aus, daher sinkt der Druck unter der Schneide. Bei Vertiefung des Tones legt sich die T-Lamelle mehr und mehr horizontal, treibt also die Luftströmungen immer weiter auf die Seite; wenn dann aber Oktaven- oder Quintenklang entsteht, verkürzt sich die T-Lamelle oder hebt ihre distale Spitze nach oben, entsprechend der Fig. 8, *A*. Infolgedessen wird der Luftstrom nicht mehr so weit nach außen abgebogen und der Druck unter dem Keil steigt an. Diese Erklärung erweist sich als richtig, wenn man das Verhalten des Druckes **neben** der *geneigten* Schneide, die auch die Obertöne bei nicht völlig genauer Führung in der Mitte gibt, untersucht.

Ich glaube darauf verzichten zu dürfen, die Belegzahlen zu geben.

Wenn man die Schneide in der Höhe eingestellt hat, wo der Klangwechsel erfolgt, so kann man den Grundton oder den Oberton entstehen lassen, je nach dem Anfangsdruck, den man anwendet. Nimmt man starken Gebläsedruck und läßt diesen auf den Untersuchungsdruck sinken, so klingt dauernd der Oberton, geht man von schwachem Druck aus auf den Untersuchungsdruck über, so tönt dauernd der Grundton. Ich habe einen Querschnitt der O-Lamelle 2 mm unter der Schneide (Spalt 0,52 mm) genommen, und zwar mit dem Untersuchungsdruck, mit stärkerem und mit schwächerem Druck. Die Summe

Digitized by Google

der so gefundenen bez. berechneten Ordinaten der letzten beiden Geschwindigkeitsquerschnitte wurde auf die Summe der Ordinaten der Geschwindigkeit in dem ersten Querschnitt umgerechnet. Diese drei Querschnitte der O-Lamelle sind in Fig. 12 eingezeichnet; die Kurve der Untersuchungsgeschwindigkeit ausgezogen, die Kurve des zu hohen Druckes punktiert, die Kurve, die bei zu niedrigem Druck gewonnen wurde, gestrichelt. Daneben gibt die Linie *O* die Geschwindigkeitskurve an, die neben der abwärts geneigten schaufelförmigen Schneide *11* (Fig. 9, *B*) in Entfernungen von 0,3 bis 0,7 mm von der Mitte der Lamelle und von der Schneide gewonnen wurde bei *Oktavenklang*, die gestrichelte Kurve *G* gibt die Geschwindigkeiten an denselben Orten bei den Schwingungen des *Grundtones*. Diese Messungen wurden in gleicher Entfernung von dem Spalt von 0,52 mm Weite ausgeführt, und zwar 3,5 mm über dem Spalt, während die Schneide 4,5 mm über dem Spalt stand.

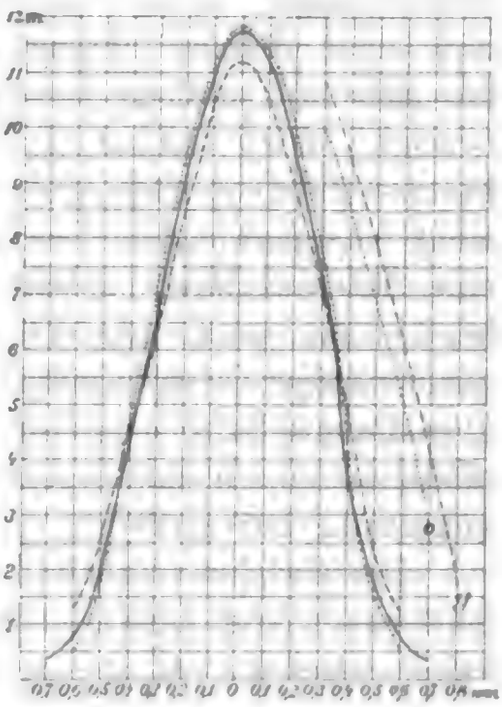


Fig. 12.

Es zeigt sich, daß bei dem Oktavenklang die Lamelle *weniger* verbreitert ist als bei dem Grundton, entsprechend der Gestaltung der Kurven, die bei hohem und bei niedrigem Druck entstehen, und entsprechend dem Verhalten der T-Lamelle, die bei hohem Ton kurz ist und mehr aufgerichtet steht, bei tiefem Ton sich mehr normal zur O-Lamelle stellt und wahrscheinlich recht lang in diese hinein wächst. Es handelt sich hier um *Minutien*, die weiter zu verfolgen zurzeit kein Anlaß vorliegen dürfte.

Schlußbemerkung.

Die hier behandelte Klangfamilie hat das Charakteristische, daß sie, gänzlich ohne Beteiligung von Resonanz, lediglich durch regelmäßige Folge explosiv in eine ruhig stehende oder fließende Schicht hineingetriebene Massen entsteht, so daß sie

Digitized by Google

füglich als Explosivklänge ebensowohl bezeichnet werden kann, wie eine Familie von Sprachlauten als Explosivlaute bezeichnet wird. Die resultierende akustische Bewegung scheint mir *doppelter* Art zu sein. 1. Es entsteht am Ort der plötzlichen Substanzvermehrung und -verminderung ein ± Druck, der sich mit Schallgeschwindigkeit im Raum verbreitet, also eine Molekularwelle bildet. Deren Länge hängt ab von der Häufigkeit, deren Höhe von der Größe der Massenanhäufung. 2. Solange die eingetriebenen Massen nicht durch Reibung ausgeglichen sind, bewegen sich Schwellungen in der Weise vorwärts, wie es Fig. 3, p. 843 oder Fig. 8 in (1) darstellt. Weerth hat das Verhalten gleichfalls gezeichnet; aber die Schwellungen nicht beachtet. Ich möchte solchen Strom mit einer Schnur aneinander gereihter Perlen vergleichen, die sich mit mäßiger Geschwindigkeit durch den Raum fortbewegt. Wird solcher Strom in ein Rohr geleitet, wie das bei den Zungenpfeifen und dem Kehlkopf der Fall ist, so entsteht eine periodische Beschleunigung des Stromes, die gegen eine Telephonplatte anschlagend eine Transversalschwingung hervorrufen muß. Jedoch auch wenn die Perlenreihe mit gleichmäßiger Geschwindigkeit etwa über eine entsprechend abgestimmte Saite oder vor dem Gehörgang vorbeiziehen sollte, müßte sie eine musikalischer Empfindung entsprechende Schwingungsreihe hervorrufen.

Die Geschwindigkeit des Stromes mindert sich mit seiner Entfernung vom Spalt. Die Analysen der Bewegung (1) u. (2) haben ergeben, daß die *ganze* sichtbare, ziemlich kurze Reihe der Wellen *gleichzeitig* optisch zum Stillstand gebracht wird, wenn sie durch einen synchron mit dem gehörten Ton vibrirenden Spiegel betrachtet wird. Die etwas unvollkommen reproduzierten Photographien in (2) lassen die in Konsequenz der Analyse zu fordernde Verkürzung der höher liegenden Wulstungen nicht erkennen, aber diese Notwendigkeit war mir seinerzeit nicht klar, und die Methodik war für die Prüfung des Sachverhaltes nicht ausreichend.

Es wird ein im Zuge der Bewegung liegender, entsprechend gestimmter Körper musikalisch erregt werden können. Er wird die Anstöße summieren und in seiner entsprechend großen Schwingung durch später kommende Anstöße dauernd beharren

Digitized by Google

müssen. Sollten aber die Wellen sich nicht verkürzen, so würde zwar jeder im Wellenzuge liegende Körper dauernd schwingen, der ferner liegende würde indessen in langsamerer Periode schwingen als der dem Spalt nähere.

Man kann, wie ich gefunden habe (9), den Zug der Massenwellen *isoliert* zur Beobachtung bringen. An den Zacken einer Savartschen Scheibe hängen Luftwülste, die mit der Scheibe rotieren, ohne doch einen Ton zu geben. Läßt man aber die Luftwülste auf einen festen Körper aufschlagen, so entsteht ein Klang und die Höhe von dessen Grundton entspricht genau der Periode, in der die Zacken an dem festen Körper passieren. Die lebendige Kraft dieser Wellen habe ich durch Wägung bestimmt, die Kraft x verhält sich nicht genau, aber doch annähernd zu der Tonhöhe y nach der Formel $px = y^2$. Zwei Zahlenbeläge dafür habe ich (10) in einer Tabelle veröffentlicht.

Wir haben also bei dieser Klangfamilie, in leiser Analogie zu den Ausbreitungsformen der Wärme, ein *Doppeltes* zu beachten: Molekularschwingung und rhythmische Massenbewegung, die beide musikalisch wirken können. Erstere in weite Ferne ausstrahlend, letztere in beschränktem Kreis den Schall leitend, erstere in Gasen prävalierend, letztere, wie ich glaube, in tropfbaren Flüssigkeiten den größeren Teil der erzeugenden Energie für sich in Anspruch nehmend. Man fühlt in Flüssigkeiten diese Anstöße sehr deutlich, während der Finger in dem Strom der Lamellenklänge in Luft die Anstöße nur leise empfindet. Bei meinen Versuchen war freilich in letzterem Fall der erzeugende Druck ungleich geringer. Selbstverständlich kann das Fühlen einer periodischen Reibung und das Hören eines Klanges nicht verglichen werden.

Für spätere Untersucher möchte ich noch das am Schluß von meiner zweiten Abhandlung (2) Gesagte betonen. Man kann den arg schwankenden Lamellenton festhalten, wenn man dicht neben der Lamelle den gewünschten Ton stark durch eine Stimmgabel (Orgelpfeife?) erklingen läßt. Minimum und Maximum der passierenden Welle konstanter Länge behindern oder verlängern die Bewegung der T-Lamelle in der gewünschten Weise.

Digitized by Google

Literatur.

1) V. Hensen, Die Triebkraft für die Tonschwingung. Ann. d. Phys. 2. p. 719. 1900.

2) Derselbe, Darstellung der Lamellentöne. l. c. 4. p. 41. 1901.

3) C. Sondhaus, Über die beim Ausströmen der Luft entstehenden Töne. Pogg. Ann. 91. p. 128 u. 214. 1854.

4) R. Wachsmuth, Schneidentöne und Labialpfeifen. Physik. Zeitschr. 4. Jahrg. p. 743.

5) Derselbe, Labialpfeifen und Lamellentöne. Ann. d. Phys. 14. p. 469. 1904.

6) W. Friederich, Über Entstehung des Tones der Labialpfeifen. Ann. d. Phys. 7. p. 97. 1902.

7) M. Weerth, Lamellentöne. Ann. d. Phys. 11. p. 1086. 1903.

8) J. Tyndall, Der Schall p. 300. 1869.

9) V. Hensen, Das Verhalten des Resonanzapparates. Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. zu Berlin 38. 1902.

10) Derselbe, Das graphische Verfahren. Nachrichten d. Gesellsch. d. Wissenschaften zu Göttingen. 1904. Heft 2.

(Eingegangen 22. Februar 1905).

Digitized by Google

3. *Über Brechungsexponenten absorbierender Flüssigkeiten im ultravioletten Spektrum; von Walter Fricke.*

I. Einleitung.

Über die anomale Dispersion absorbierender Substanzen in ihren Absorptionsgebieten liegen schon viele Untersuchungen vor, die meisten beschränken sich indessen auf das sichtbare Spektrum. Erst in neuester Zeit ist auch eine anomale Dispersion für ultraviolette Strahlen nachgewiesen.

In der vorliegenden Arbeit, die auf gütige Anregung des Hrn. Prof. Straubel in dem physikalischen Institut der Universität Jena ausgeführt wurde, soll die Verwendbarkeit der Fizeauschen Interferenzstreifen zur Bestimmung der Brechungsexponenten absorbierender Flüssigkeiten in Absorptionsgebieten des blauen und ultravioletten Teiles des Spektrums geprüft werden.

Neben verschiedenen Farbstofflösungen wurden noch Brom und Schwefelkohlenstoff untersucht.

II. Literaturübersicht.

Zur Bestimmung der Brechungsexponenten absorbierender Substanzen sind besonders zwei Methoden ausgebildet. Die eine arbeitet mit Prismen, während die andere die Brechungsexponenten aus den Konstanten der elliptischen Polarisation des an der Oberfläche der zu untersuchenden Substanz reflektierten, linear polarisiert einfallenden Lichtes berechnet.

Während diese Untersuchungsarten schon sehr oft angewendet sind, liegen bisher nur Arbeiten vier verschiedener Autoren vor, in denen die Brechungsexponenten absorbierender Substanzen mit Hilfe von Interferenzstreifen bestimmt sind.

Cartmel[1]) hat sich zur Feststellung der Brechungsexponenten des festen Fuchsins im Hauptabsorptionsgebiet des Jaminschen Interferentialrefraktors bedient.

1) W. B. Cartmel, Phil. Mag. (6) 6. p. 213. 1903.

Digitized by Google

Wood benutzt in seinen Arbeiten über die Dispersion des Cyanins[1]), der Kohle[2]) und des Selens[3]) das Michelsonsche Interferometer.

In den beiden Arbeiten von Rivière[4]) und Sirks[5]) sind die Fizeauschen Interferenzstreifen zu den Dispersionsbestimmungen verwendet.

Rivière stellte mit ihrer Hilfe die Brechungsindizes des Broms für das wenig absorbierte rote Spektralgebiet fest. Es finden sich keine Angaben über die Beobachtungsweise in seiner Abhandlung.

Sirks stellt die interferierende Schicht, die er durch Schmelzen des Selens zwischen zwei Glasplatten erzeugt hat, in die Brennebene des Beobachtungsfernrohrs eines Spektrometers, so daß das Spektrum in der interferierenden Schicht selbst zustande kommt und infolgedessen Interferenzstreifen aufweist. Die einzelnen Spektrallinien liegen senkrecht zur Keilkante, so daß die Interferenzstreifen dieser parallel verlaufen.

III. Methode und Apparate.

1. Übersicht über die Methode.

Die in der vorliegenden Arbeit benutzte Methode ist mir von Hrn. Prof. Straubel angegeben worden.

Die interferierende Schicht, die von einem Tischchen getragen und zwischen zwei geeigneten Platten erzeugt wird, wird in der Brennebene des *Kollimators* eines Spektrographen aufgestellt, der durch eine besondere Vorrichtung zugleich ihre Beleuchtung vermittelt. Die sämtlichen Beobachtungen werden im reflektierten Licht vorgenommen.

Ein zwischen Metallelektroden überspringender Funke wird als Lichtquelle benutzt.

Aus der interferierenden Schicht wird senkrecht zur Keilkante ein 1 mm breiter Streifen herausgeblendet. Dann zeigt

1) R. W. Wood, Phil. Mag. (6) **1**. p. 36. 1901.
2) R. W. Wood, Phil. Mag. (6) **1**. p. 405. 1901.
3) R. W. Wood, Phil. Mag. (6). **3**. p. 607. 1902.
4) Ch. Rivière, Compt. rend. **131**. p. 671. 1900.
5) A. H. Sirks, Pogg. Ann. **143**. p. 429. 1871.

Digitized by Google

sich in der Brennebene der Kameralinse des Spektrographen ein Spektrum, dessen einzelne Linien Interferenzstreifen aufweisen. Durch die Aufstellung der interferierenden Schicht in der Brennebene des Kollimators wird es also ermöglicht, die Interferenzen einer großen Zahl von Spektrallinien, die gewöhnlich im Intervall 509—231 $\mu\mu$ lagen, durch eine einzige photographische Aufnahme zu fixieren.

Die Kanten des dispergierenden Prismas verlaufen horizontal, so daß sie annähernd dem aus der interferierenden Schicht herausgeblendeten Streifen parallel sind. Die Spektrallinien haben dann ebenfalls eine horizontale Lage.

Um in dem Bilde einer jeden Spektrallinie ein genau begrenztes Intervall zu haben, in dem die Zahl der Interferenzen festzustellen ist, sind auf der Unterseite der die interferierende Schicht mitbildenden Deckplatte zwei parallele Striche gezogen. Ihre in dem Spalte liegenden, kleinen Stücke werden mit jeder Spektrallinie abgebildet und geben auf der Platte das Intervall, in dem die Streifenzahl zu bestimmen ist, unabhängig von Abbildungsfehlern an.

Die Bruchteile der noch innerhalb dieser Marken liegenden Streifenbreiten werden auf dem Komparator auf 0,01 mm festgestellt.

Die Brechungsexponenten, die den Berechnungen zugrunde liegen, sind nach den gebräuchlichen Methoden möglichst genau ermittelt.

Da die durch die verschiedenen Spektrallinien gelieferten Bilder des Markenintervalls stets demselben Streifen der interferierenden Schicht entsprechen, kann man die ermittelten Streifenzahlen ohne weiteres vergleichen.

Ist n_2 der bekannte Brechungsexponent eines Stoffes für die Wellenlänge λ_2, m_2 die zugehörige Streifenzahl, m_1 dieselbe Größe für die Wellenlänge λ_1, deren Brechungsexponent n_1 unbekannt ist, so ergibt sich:

$$n_1 = \frac{n_2 \lambda_1 m_1}{\lambda_2 m_2}.$$

Die so gefundenen Brechungsexponenten sind um einige Einheiten der dritten Dezimale ungenau.

Digitized by Google

2. Beschreibung der Apparate.

Die bei der Ausführung der Untersuchungen benutzten Apparate sind nach den Angaben des Hrn. Prof. Straubel von der Firma Carl Zeiss, Jena, hergestellt.

a) Der Spektrograph.

Der Apparat (Fig. 1), mit dem die zur Bestimmung der Brechungsexponenten nötigen photographischen Aufnahmen ausgeführt werden, hat die Einrichtung eines Spektrographen. Dieser ist auf einem Dilatometerstativ derartig montiert, daß der Kollimator senkrecht nach unten zeigt.

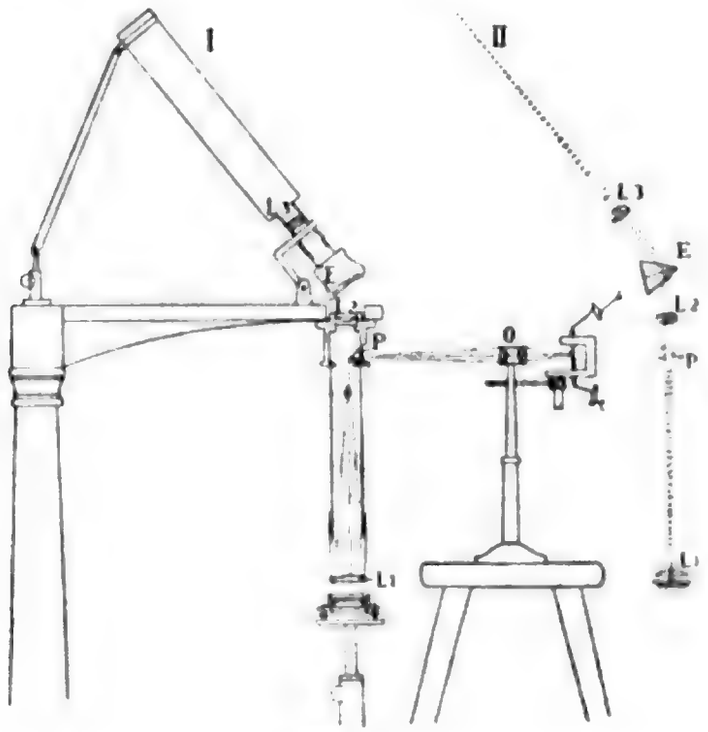


Fig. 1.

Da hauptsächlich das ultraviolette Spektrum untersucht werden sollte, sind sämtliche Linsen aus Quarz und Flußspat hergestellt.

Die untere Kollimatorlinse L_1 ist eine plankonvexe Quarzlinse, deren Brennweite für gelbe Strahlen 25 cm, für Strahlen mit einer Wellenlänge von 300 $\mu\mu$ nur 23 cm beträgt. Die obere Linse L_1 ist ein Quarzflußspatachromat, der eine Brennweite von 28,9 cm besitzt. Die Brennebene des Kollimators ist etwa 2 cm von L_1 entfernt.

Wird die interferierende Schicht in diese Stellung ge-

Digitized by Google

bracht, so verlassen Strahlen, die homozentrisch von ihr ausgehen, den Kollimator in Parallelbüscheln, durchsetzen unter sich parallel das Cornusche Prisma E und werden in der Brennebene der Kameralinse L_3, eines Quarzflußspatachromats mit einer Brennweite von 28,9 cm, wieder vereinigt (vgl. Fig. 1, Abbildung II). Etwa 2 cm unterhalb der oberen Kollimatorlinse L_2 ist hinter einer seitlichen Öffnung des Kollimators ein rechtwinkliges, totalreflektierendes Prisma P angebracht, das im Verein mit der Quarzlinse L_1 die Beleuchtung der interferierenden Schicht mit parallelem Licht vermittelt. Unter dem Prisma P befindet sich eine Irisblende, deren freie Öffnung stets zur Hälfte von dem Prisma bedeckt ist.

Die von der Lichtquelle ausgehenden Strahlen werden durch einen dreiteiligen Quarzflußspatkondensor, der aus zwei bikonvexen Flußspatlinsen und einer bikonkaven Quarzlinse besteht, auf der Hypotenusenfläche des Prismas P vereinigt. Der Abstand der Lichtquelle vom Kondensor betrug 6 cm, der Abstand des Bildes 12 cm, so daß die Lichtquelle zweimal vergrößert wurde.

Wird nun der Linse L_1, die auf- und niedergeschoben werden kann, eine solche Stellung gegeben, daß ihre Brennebene mit der Blendenebene zusammenfällt, so verläßt das von P nach unten reflektierte Licht den Kollimator in Parallelbüscheln (vgl. Abbildung I).

b) Der Interferenztisch.

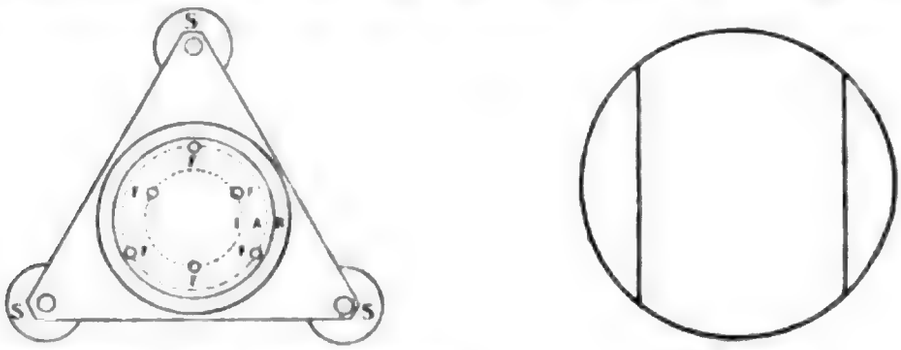
Der Interferenztisch (Fig. 2) besteht aus einer gleichseitigen, dreieckigen Messingplatte, die durch drei Stellschrauben S, deren Führungen sich an den Ecken der Platte befinden, getragen wird. Mit Hilfe dieser drei Schrauben kann man dem Tischchen jede beliebige Neigung erteilen.

Durch die Platte sind sechs Feinschrauben F geführt, die zu je dreien auf den Peripherien zweier konzentrischer Kreise stehen. Dadurch ist es möglich gemacht, die beiden Platten, zwischen denen die interferierende Schicht erzeugt wird, bei der Erzeugung von Interferenzstreifen unabhängig voneinander in die richtige Stellung zu bringen und die Streifenbreite wie die Schichtdicke zu regulieren.

Die Schräubchen sind so angeordnet, daß je eins des

inneren Kreises *J* zwischen zweien des äußern *A* steht. Die Schraubenköpfe, die sich auf der Unterseite der Messingplatte befinden, haben einen etwas größeren Durchmesser wie die Gewinde und sind mit zwei zueinander senkrechten Durchbohrungen versehen, in die zur bequemeren Drehung Stahlstifte gesteckt werden können.

In der Oberfläche der Platte befindet sich ferner eine ringförmige Vertiefung *R* von 3 mm Breite, in die ein 2 cm hoher Hohlzylinder hineinpaßt. Ihr innerer Rand ist etwa 2 mm von den äußern Schrauben entfernt. Der innere Rand des Hohlzylinders ist an der oberen Seite etwas ausgedreht,



Interferenztisch (von oben gesehen). Deckplatte.

Fig. 2.

um eine kreisförmige Platte aufzunehmen, in der sich ein 1 mm breiter Spalt befindet.

Dem Tischchen sind zwei Platten aus Glas und eine aus Flußspat von 4 mm Dicke beigegeben, die mit einer planpolierten und einer mattgeschliffenen Fläche versehen sind. Sie werden bei der Erzeugung der Interferenzstreifen als Unterlagen benutzt. Ihre Durchmesser sind so bemessen, daß sie sich bequem auf die inneren Schräubchen legen lassen. Außerdem ist je eine Deckplatte aus Quarz und Flußspat geliefert, deren Flächen eine Neigung von 20′ gegeneinander haben. Die Lage der brechenden Kante ist durch einen kurzen Strich nahe dem Rande der einen Fläche bezeichnet, während auf der andern Fläche zwei diesem parallele Linien im gleichen Abstande vom Zentrum gezogen sind.

Die Dicke der Deckplatten beträgt 6 mm. Ihre Durchmesser sind größer als der des äußeren Schraubenkreises, jedoch um 1—2 mm kleiner wie der innere Durchmesser des ringförmigen Aufsatzes.

Digitized by Google

3. Einstellung der Apparate.

Um zwischen Deckplatte und Unterlage Interferenzstreifen zu erzeugen, wird die Unterlage mit der mattgeschliffenen Fläche auf die kürzeren, inneren Schrauben gelegt, nachdem diese so weit heruntergedreht sind, daß nur noch die Enden aus der Tischplatte heraussehen. Sodann werden die äußeren Schräubchen ebenfalls herabgedreht, bis ihre Enden die Oberseite der Unterlage nicht mehr überragen. Eine jetzt aufgelegte Deckplatte wird direkt von der Unterlage getragen. Bei Beleuchtung mit Na-Licht zeigen sich gewöhnlich Interferenzstreifen.

Um diese den Marken der Deckplatte parallel zu stellen, dreht man die äußeren Schrauben wieder empor, bis eine plötzliche Drehung der Interferenzstreifen zu erkennen gibt, daß die Deckplatte etwas gehoben wird. Durch weiteres vorsichtiges Drehen mit Hilfe der in die Schraubenköpfe gesteckten Stifte kann man sie leicht in die gewünschte Lage bringen.

Die Reflexe der unteren Deckplattenfläche und der polierten Fläche der Unterlage geben die interferierenden Büschel, die bei richtiger Einstellung ganz von den an der oberen Deckplattenfläche reflektierten Strahlen getrennt sind, da diese ja infolge der prismatischen Form der Deckplatte bei der geringen Öffnung der Büschel eine andere Richtung haben.

Die zu untersuchende Flüssigkeit wird in die interferierende Schicht gebracht.

Der Interferenztisch wird nun, nachdem noch der ringförmige Aufsatz an seine Stelle gesetzt ist, auf einen Messingtisch gestellt, dessen Platte durch Zahn und Trieb auf- und niederbewegt werden kann. Durch geeignete Vorrichtungen ist er unterhalb des Kollimators so aufgestellt, daß der Interferenztisch leicht in die richtige Entfernung diesem gegenüber gebracht werden kann.

Der Interferenztisch wird vom Kollimator aus beleuchtet.

Der an der planen Fläche von L_1 entstehende Reflex wird durch geringe Schiefstellung beseitigt, dagegen gestattet die Blende den von dem mittleren Teil der konvexen Fläche reflektierten Strahlen den Durchtritt. Diese erzeugen bei den

Digitized by Google

photographischen Aufnahmen ein schmales Spektrum auf der Platte.

Der Interferenztisch wird mit Hilfe seiner Stellschrauben S senkrecht zu den auffallenden Strahlen gestellt. Ist das erreicht, so gelangt das von ihm reflektierte Licht wieder in den Kollimator. Die beiden Bilder der Lichtquelle, die durch die Reflexe der oberen Deckplattenfläche und der interferierenden Schicht zustande kommen und infolge ihrer größeren bez. geringeren Helligkeit leicht unterschieden werden, sind dann in der freien Hälfte der Irisblende zu sehen. Die brechende Kante der Deckplatte muß den Kanten des Beleuchtungsprismas möglichst parallel sein und so liegen, daß das von dem Reflex der oberen Deckplattenfläche erzeugte Bild der leuchtenden Öffnung dem Prisma P zunächst steht und durch geringes Neigen des Interferenztisches aus der Blendenöffnung entfernt werden kann.

Die Blende gestattet dann vorwiegend Strahlen den Durchtritt, die wirklich an der Interferenz beteiligt sind.

Die Brennweiten der beiden Kollimatorlinsen sind so bemessen, daß die interferierende Schicht etwa 2 cm von dem Kollimator entfernt sein muß, damit Strahlen, die homozentrisch von ihr ausgehen, diesen in Parallelbüscheln verlassen. Die aus dem Kollimator austretenden Strahlen werden durch das Cornusche Prisma, das für die Magnesiumlinie 448 $\mu\mu$ im Minimum der Ablenkung steht, spektral zerlegt und liefern in der Brennebene der Kameralinse L_3 ein Bild der interferierenden Schicht.

Wird nun noch die kreisförmige Platte so in den oberen ausgedrehten Rand des Interferenztisches gelegt, daß der Spalt senkrecht zu den Interferenzstreifen steht, so sieht man bei Betrachtung mit einer Lupe ein Spektrum, dessen Linien Interferenzen aufweisen.

4. Herstellung der Photographien.

Als Lichtquellen wurden die zwischen Metallelektroden überspringenden Funken eines großen Induktoriums benutzt.

Der primäre Strom, in dessen Kreise sich ein Wehneltunterbrecher befand, hatte eine Spannung von 72 Volt, eine

Digitized by Google

Stromstärke von 8—10 Amp. Der Funkenstrecke war eine große Leydener Flasche parallel geschaltet.

Die Brechungsexponenten wurden meist von der Cd-Linie 509 $\mu\mu$ bis zur Cd-Linie 231 $\mu\mu$ festgestellt, nur in besonderen Fällen wurde bei einer größeren Wellenlänge begonnen. Die benutzten Spektrallinien sind in der folgenden Tabelle angegeben.

Die Wellenlängen wurden den Tabellen von Exner und Haschek[1]) entnommen.

Zur Herstellung der Photographien wurden orthochromatische Platten von Schleussner im Format 4×4 benutzt.

Nr.	Element	λ in Luft	Nr.	Element	λ in Luft
1	Pb	562	13	Cd	340,36
2	Th	535,04	14	„	326,12
3	Cd	508,59	15	Th	323,00
4	„	480,00	16	„	309,09
5	„	467,83	17	Cd	298,12
6	Mg	448,13	18	Th	292,16
7	Pb	438,70	19	Mg	285,22
8	„	424,52	20	Cd	274,48
9	„	405,80	21	Pb	266,33
10	Mg	383,36	22	Cd	257,32
11	Cd	361,19	23	„	231,29
12	„	346,63			

5. Ausmessung der Photographien.

Bei der Ausmessung der Photographien handelt es sich darum, neben der Anzahl d der ganzen Streifenbreiten auch die Bruchteile δ_1 und δ_2 der Streifenbreiten zu bestimmen, die noch in dem Intervall liegen, das durch die beiden Striche bestimmt wird, die von den Marken der Deckplatte auf den Photographien erzeugt werden.

Die dazu erforderlichen Messungen wurden auf einem Zeissschen Komparator ausgeführt, der direkte Ablesungen von 0,001 mm gestattete.

Um die Bruchteile δ_1 und δ_2 der Streifenbreite zu bestimmen, mußte die Streifenbreite b in der Umgebung der

1) F. Exner u. E. Haschek, Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. zu Wien math.-naturw. Klasse **106.** Abt. IIa. 1897; **108.** Abt. IIa. 1899.

Digitized by Google

Marke und der Abstand der Marke vom nächsten innern Dunkelstrich oder Helligkeitsmaximum bekannt war. Der Bestimmung dieser Größen wurde der Doppelfaden des Beobachtungsmikroskopes durch mikrometrische Schlittenverschiebung auf das der Marke M_1 nächste liegende innere Dunkelband beim oder Helligkeitsmaximum eingestellt und die zugehörige Skalenzahl abgelesen. Diese sei s_1. Ebenso wurde bei der Marke selbst und dem ersten Dunkelbande oder Helligkeitsmaximum innerhalb der Marke verfahren, an denen die Zahlen s_2 und s_3 gefunden seien.

Fig. 5.

Jede Ablesung wurde zweimal vorgenommen; ergaben sich größere Differenzen, die namentlich bei sehr großer Streifenbreite auftraten, wurden sie öfters wiederholt.

Meistens wurde an der Seite der Platte zu messen begonnen, bei der man von kleineren zu größeren Zahlen gelangte, daß also $s_1 < s_2 < s_3$ war (vgl. Fig. 3 und Fig. 6)

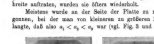


Fig. 6.

Die Differenz $s_2 - s_1$ ergab dann die Streifenbreite b_1 in Millimetern, $s_3 - s_2 = \beta_1$ den Abstand der Marke von dem nächsten innern Dunkelstrich- oder Helligkeitsmaximum. Da man dessen in Bruchteilen der Streifenbreite ausdrücken mußte, war $\beta_1 b_1 = \delta_1$ zu bilden.

In der Umgebung der anderen Marke wurden die beschriebenen Einstellungen wiederholt, β_2 und δ_2 berechnet, und $\beta_2 b_2 = \delta_2$ gebildet.

Google

Die Streifenzahl m setzt sich also aus der Summe

$$m = d + \delta_1 + \delta_2$$

zusammen.

Es mußten natürlich, wenn auf der einen Seite die Streifenbreite an den Dunkelheitsmaximen bestimmt war, auch die Ermittelung der ganzen Streifen sowie die Messungen der anderen Seite an ihnen ausgeführt werden.

6. Methoden zur Bestimmung des Brechungsexponenten n_2.

In unserer Formel

$$n_1 = n_2 \frac{\lambda_1 m_1}{\lambda_2 m_2}$$

ist jetzt n_2 die einzige Größe, deren Kenntnis zur Berechnung von n_1 noch nötig ist.

Solange die untersuchten Flüssigkeiten die sichtbaren Strahlen nicht absorbierten, wurde das Pulfrichsche Refraktometer zur Bestimmung der Brechungsexponenten verwendet.

Zum Untersuchen von Farbstofflösungen ist diese Methode nicht mehr geeignet, da wegen der Dicke der Schicht gewöhnlich kein Licht mehr durchgelassen wird.

Hier leistete ein Biprisma mit einem Winkel von $3^0\,0'\,6''$ sehr gute Dienste. Martens[1]) hat zuerst auf diese Weise Brechungsexponenten gemessen.

Da bei vielen Farbstofflösungen das sichtbare Spektrum im Biprisma absorbiert wurde, mußten auch die ultravioletten Strahlen zur Bestimmung der Brechungsexponenten herangezogen werden. Die dazu nötigen photographischen Aufnahmen wurden mit dem beschriebenen Spektrographen ausgeführt.

Versagte die Biprismenmethode, so stand noch ein Prisma mit veränderlichem brechenden Winkel zur Bestimmung der Brechungsexponenten zur Verfügung, wie es Christiansen[2]) und Stöckl[3]) bei ihren Untersuchungen über Farbstofflösungen verwendeten.

1) F. F. Martens, Ann. d. Phys. **6**. p. 607. 1901; Verhandl. d. Deutsch. Physik. Gesellsch. p. 138 u. 150. 1902.

2) C. Christiansen, Pogg. Ann. **143**. p. 250. 1871.

3) K. Stöckl, Inaug.-Diss. München 1900.

Digitized by Google

7. Fehlerquellen und Genauigkeit der Interferenzmethode.

In der den Berechnungen der Brechungsexponenten zugrunde liegenden Formel

$$n_1 = \frac{n_2 \lambda_1 m_1}{\lambda_2 m_2}$$

enthalten n_2, m_1, m_2 größere Fehler.

Um den Fehler des gesuchten Brechungsexponenten zu bekommen, müssen wir unsere Formel

$$n_1 = n_2 \frac{\lambda_1 m_1}{\lambda_2 m_2}$$

nach n_1, m_1, m_2 differenzieren, die Differentialquotienten mit den zugehörigen Fehlern multiplizieren und aus der Summe der Quadrate der so erhaltenen Ausdrücke die Wurzel ziehen. Der Fehler E von n_1 wird also

$$E = \frac{\lambda_1}{\lambda_2 m_2} \sqrt{(\zeta m_1)^2 + (\eta_1 n_2)^2 + \left(\eta_2 \frac{m_1 n_2}{m_2}\right)^2}.$$

Dabei bedeutet ζ den Fehler, mit dem der Brechungsexponent n_2 behaftet ist. Dieser ist gleich 0,0002, wenn n_2 mit dem Pulfrichschen Refraktometer bestimmt ist. War das Biprisma bei den Bestimmungen benutzt, so stieg er auf 0,001.

Der zur Streifenzahl m_1 gehörende Fehler ist η_1. Er schwankt zwischen 0,012 und 0,017. Dieselbe Größe hat auch der Fehler η_2 von m_2.

Führen wir nun die Fehlerrechnung an einem Beispiel durch, so war bei einer kleineren Streifenbreite:

$$\lambda_1 = 274{,}48, \quad m_1 = 30{,}53, \quad \zeta = 0{,}001, \quad \eta_1 = 0{,}017,$$
$$\lambda_2 = 405{,}8, \quad m_2 = 19{,}95, \quad n_2 = 1{,}358, \quad \eta_2 = 0{,}016.$$

Es wird also

$$E = \frac{274{,}48}{405{,}8 \,.\, 19{,}95} \sqrt{0{,}00257},$$
$$E = \pm 0{,}0017.$$

Bei breiteren Interferenzstreifen ist

$$m_2 = 8{,}47, \quad \eta_2 = 0{,}011,$$
$$m_1 = 12{,}96, \quad \eta_1 = 0{,}012,$$

also

$$E = \frac{274{,}48}{405{,}8 \,.\, 8{,}47} \cdot \sqrt{0{,}000966} = \pm 0{,}0025.$$

Digitized by Google

Wie die Formel zur Berechnung von E zeigt, wird E klein, wenn λ_2 und m_2 groß gewählt sind. Um also möglichst genaue Resultate zu bekommen, müßte man die Streifenzahl sehr groß machen. Aber abgesehen von der Schwierigkeit des Streifenzählens, die dann durch Plattenfehler entstehen kann, wächst die Dicke der interferierenden Schicht von einer Marke zur anderen zu sehr, so daß die stärker absorbierten Strahlen nur einige Interferenzstreifen an der dünneren Seite der Schicht zeigen.

Weiter wäre es vorteilhaft, den übrigen Bestimmungen die Brechungsexponenten einer möglichst großen Wellenlänge zugrunde zu legen.

IV. Resultate.

1. Untersuchungen nicht absorbierender Flüssigkeiten.

Die zuletzt besprochenen Bedingungen, die zu berücksichtigen sind, wenn E kleiner werden soll als es berechnet ist, können nur bei nicht absorbierenden Flüssigkeiten erfüllt werden. Hier ist es möglich, die Zahl der Interferenzstreifen beliebig zu steigern und auch von Linien mit großer Wellenlänge bei der Berechnung der Brechungsexponenten auszugehen.

Es sollen hier nur die Brechungsexponenten des absoluten Alkohols angegeben werden, die für ultraviolette Strahlen erst einmal von Martens[1]) festgestellt sind.

Die Brechungsexponenten n_2, die den Berechnungen zugrunde liegen, sollen fernerhin durch ein Sternchen bezeichnet werden.

Alkohol.

λ	n	λ	n
508,59	1,3667*	340,36	1,382
480,00	1,3674*	326,12	1,386
467,83	1,3688*	298,12	1,392
438,70	1,3700*	274,47	1,399
405,80	1,373	257,32	1,409
361,19	1,378	231,29	1,426

1) F. F. Martens, Ann. d. Phys. 6. p. 636. 1901.

Digitized by Google

2. Untersuchungen von Farbstofflösungen.

a) Allgemeines.

Die Brechungsexponenten von Farbstofflösungen, die einen geringen Farbstoffgehalt aufwiesen, zeigten nur geringe Abweichungen von denen des Lösungsmittels. Aber schon bei diesen Lösungen, mit einem Farbstoffgehalt von 0,5 bis 2 Proz., kam in den Absorptionsbanden keine Interferenz zustande. Da bei der Erzeugung der Interferenzstreifen die Glasunterlage benutzt wurde, deren Brechungsexponent $n = 1{,}5$ war, und die Brechungsindizes der Farbstofflösungen zwischen den Werten 1,37 bis 1,41 lagen, konnte der Reflex der Unterlage nur sehr schwach sein. Berücksichtigte man zudem, daß die Strahlen zweimal durch die absorbierende Schicht hindurchgingen, so konnte das Verschwinden der Interferenzstreifen nicht verwunderlich erscheinen.

Es kam also darauf an, den unteren Reflex zu verstärken. Hr. Dr. Riedel, wissenschaftlicher Mitarbeiter bei C. Zeiss, vergoldete mir zu diesem Zwecke wiederholt in liebenswürdigster Weise Glasplatten.

Trotz dieser Verstärkung des unteren Reflexes blieb die Interferenz in den Absorptionsbanden der 4 proz. Lösungen wieder aus.

Um eine Untersuchung dieser und konzentrierterer Lösungen in ihren Absorptionsgebieten vornehmen zu können, mußte die Dicke der interferierenden Schicht verkleinert werden. Dadurch war jedenfalls ein weiterer Fortschritt zu erzielen, da ja die Absorption geometrisch anwächst, wenn die Schichtdicke arithmetisch znnimmt.

Es wurden von jetzt ab die Interferenzstreifen benutzt, die sich bei dem Aufeinanderlegen von Deckplatte und Unterlage zeigten, ohne von den Einstellvorrichtungen des Interferenztisches weiter Gebrauch zu machen. Die Dicke der interferierenden Schicht war sicher geringer wie bei den früheren Untersuchungen, bei denen die Deckplatte durch die drei Schrauben, mit denen man die Lage der Interferenzstreifen änderte, von der Unterlage abgehoben wurde.

Um auch für die absorbierten Wellenlängen bei den konzentrierteren Lösungen möglichst im ganzen Markenintervall

Digitized by Google

eine Interferenz zu erhalten, durfte sich die Schichtdicke, so gering sie auch war, von Marke zu Marke nur wenig ändern; es mußte also mit einer geringen Streifenzahl im Intervall gearbeitet werden.

Mit Hilfe der Goldspiegel und der geringeren Schichtdicke ließen sich noch 12 Proz. Farbstofflösungen untersuchen, doch kamen bei diesen nur an der dünneren Seite der Schicht einige Interferenzen zustande, wenn die Wellenlängen in den Absorptionsgebieten lagen.

b) Fuchsin.

Das Fuchsin ist von allen Farbstoffen am häufigsten untersucht, sowohl in fester Form als auch in Lösungen. Die Brechungsexponenten wurden aber ausschließlich für das sichtbare Spektrum festgestellt. In der Dissertation findet sich eine Angabe der betreffenden Arbeiten.

Die einzigen Messungen im ultravioletten Spektrum sind von Pflüger[1]) für einige Kadmiumlinien ausgeführt.

Bei den Ermittelungen der Brechungsexponenten von Fuchsinlösungen im ultravioletten Spektrum nach der Interferenzmethode ergab sich eine anomale Dispersion zwischen den Wellenlängen 300 bis 275. Sie ist längst nicht so bedeutend wie die der Absorptionsbande im sichtbaren Spektrum, die sich von 590 bis 470 $\mu\mu$ erstreckt.

Da die drei Cd-Linien 508, 480 und 468 $\mu\mu$ bei der 4 proz. und 12 proz. Lösung sehr schlechte Interferenzen gaben, wurden ihre Exponenten auf prismatischem Wege festgestellt und sind mit Fehlern von $\pm 0{,}005$ bez. 0,01 behaftet.

Brechungsexponenten der Fuchsinlösungen (vgl. Fig. 5).

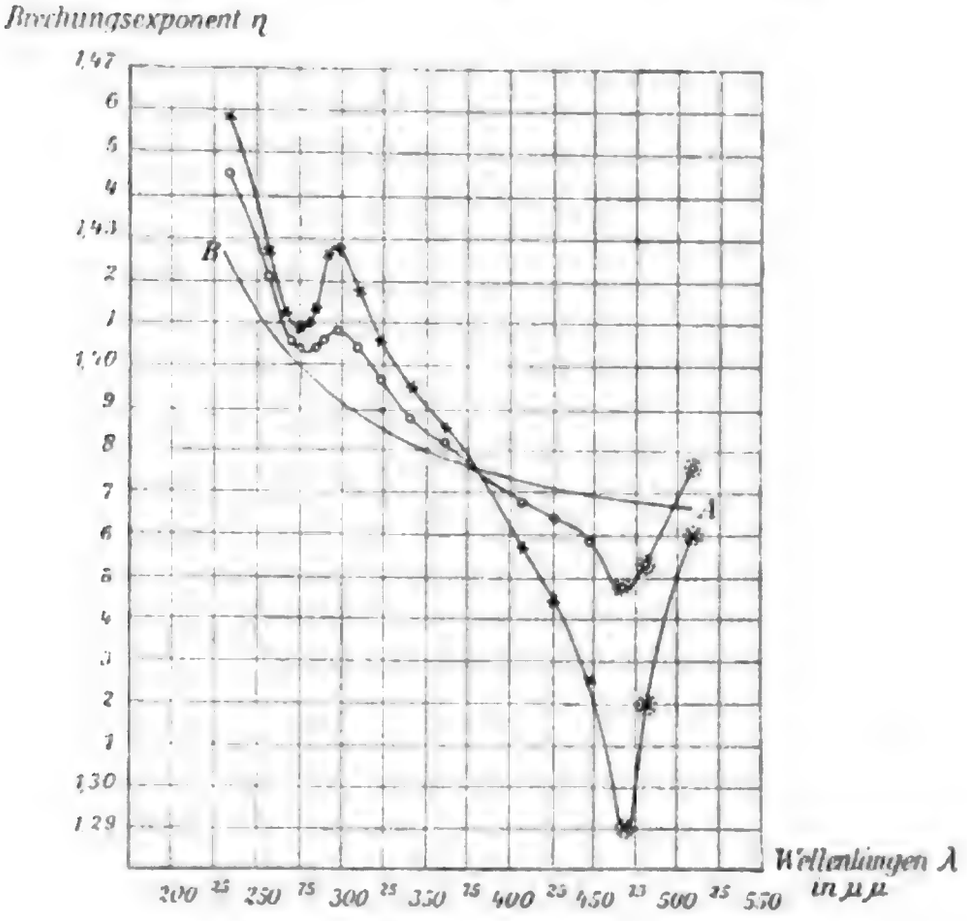
Wellenlänge	4 Proz.		12 Proz.		Wellenlänge	4 Proz.	12 Proz.
508,59	1,376	± 0,005	1,36	± 0,01	405,80	1,368*	1,358
480,00	1,354		1,32		383,36	1,376*	1,375*
467,88	1,348		1,29		361,19	1,382	1,387*
448,13	1,359		1,325		340,36	1,388	1,395
424,52	1,364		1,345		323,00	1,397	1,406

1) A. Pflüger, Wied. Ann. **65**. p. 202. 1898.

Digitized by Google

Brechungsexponenten der Fuchsinlösungen.

Wellenlänge	4 Proz.	12 Proz.
309,09	1,404	1,418
298,12	1,408	1,428
292,16	—	1,426
288,12	1,405	—
285,22	1,404	1,413
280,20	—	1,410
274,48	1,403	1,409
	$\lambda = 270{,}93$:	
266,33	1,405	1,411
257,82	1,421	1,427
231,29	1,445	1,459



... 2 % Lösung in Alkohol.
ooo 4 % " " "
xxx 12 % " " "
A B Alkohol

Die punktirt eingekreisten Werte sind mit dem Prisma von veränderlichem brechendem Winkel bestimmt.

Fig. 5.

Digitized by Google

c) Malachitgrün.

Das Malachitgrün, das Pflüger[1]) in fester Form untersuchte, hat außer seinem Hauptabsorptionsgebiet im sichtbaren Spektrum, 670 bis 540 $\mu\mu$, noch zwei Absorptionsbanden, eine von 450 bis 400 $\mu\mu$, die andere erstreckt sich von 330 bis 300 $\mu\mu$. Die erstere hat eine weit stärkere anomale Dispersion im Gefolge als die im ultravioletten Spektralgebiet. Auch Pflügers Brechungsexponenten zeigen von 450 $\mu\mu$ wieder eine Abnahme

Um in dem Spektralgebiet 330 bis 300 $\mu\mu$ die Brechungsexponenten in kürzeren Abständen bestimmen zu können, wurden außer den bisher benutzten Linien noch die Sn-Linien 333,18, 317,35, 300,93 verwendet.

Malachitgrün in Wasser (vgl. Fig. 6).

λ	4 Proz.	8 Proz.	λ	4 Proz.	8 Proz.
508,59	1,333	1,332	340,36	1,357*	1,365
480,00	1,343*	1,347	333,18	1,361	1,372
467,83	1,344	1,353	326,12	1,362	1,371
448,13	1,352	1,357	317,55	1,360	1,370
438,70	1,348	1,355	303,42	1,361	1,369
424,52	1,344	1,347	298,12	1,366	1,371
405,80	1,342	1,341	285,22	1,368	1,375
395	1,338	1,335	274,48	1,372	1,378
383,36	1,348	—	257,32	1,383	1,386
380,12	—	1,350	231,20	1,397	1,402
361,19	1,353*	1,359*			

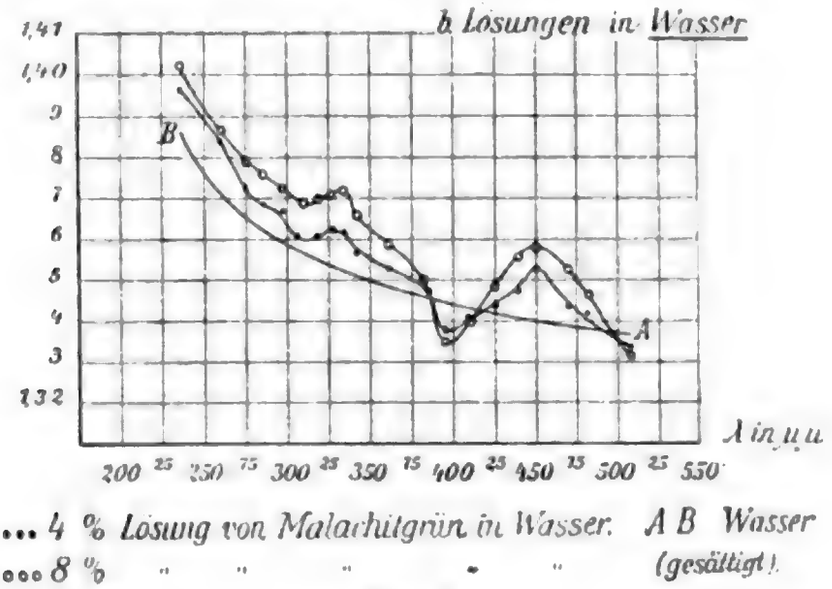


Fig. 6.

1) A. Pflüger, Wied. Ann. 56. p. 480. 1895.

d) Auramin.

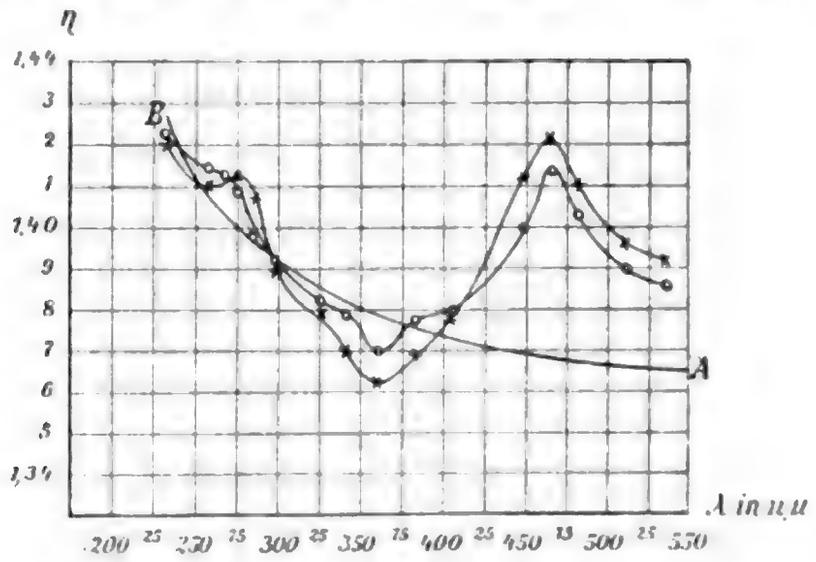
Das Auramin selbst ist bisher noch nicht untersucht. Letzthin hat jedoch Wood[1]) eine Arbeit über das dem Auramin nahe verwandte Nitrosodimethylanilin veröffentlicht.

Die Absorptionsbanden dieses Stoffes fallen mit denen des hier untersuchten Farbstoffs zusammen. Sie erstrecken sich von 467 bis 361 $\mu\mu$ und 275 bis 257 $\mu\mu$.

Zwischen den Wellenlängen 467 und 361 zeigt sich eine starke anomale Dispersion, während die Absorptionsbande bei 265 $\mu\mu$ den Gang der Brechungsexponenten nur sehr wenig beeinflußt.

Auramin in Alkohol (vgl. Fig. 7).

Wellenlänge	4 Proz.	6 Proz.	Wellenlänge	4 Proz.	6 Proz.
535,04	1,386*	1,392*	340,36	1,379	1,370
508,59	1,390*	1,397*	326,12	1,382	1,381
480,00	1,403	1,410	298,12	1,392	1,388
467,83	1,414	1,421	285,22	1,398	1,407
448,13	1,400	1,412	274,48	1,409	1,411
405,80	1,380	1,378	266,33	1,412	—
383,36	1,377	1,369	257,32	1,414	1,410
361,19	1,370	1,363	231,29	1,423	1,426



ooo 4 % Lösung in Alkohol.
xxx 6 % " " " (fast gesättigt).
AB Alkohol.

Fig. 7.

1) R. W. Wood, Phil. Mag. (6) **7**. p. 96. 1903.

Digitized by Google

e) Methylenblau.

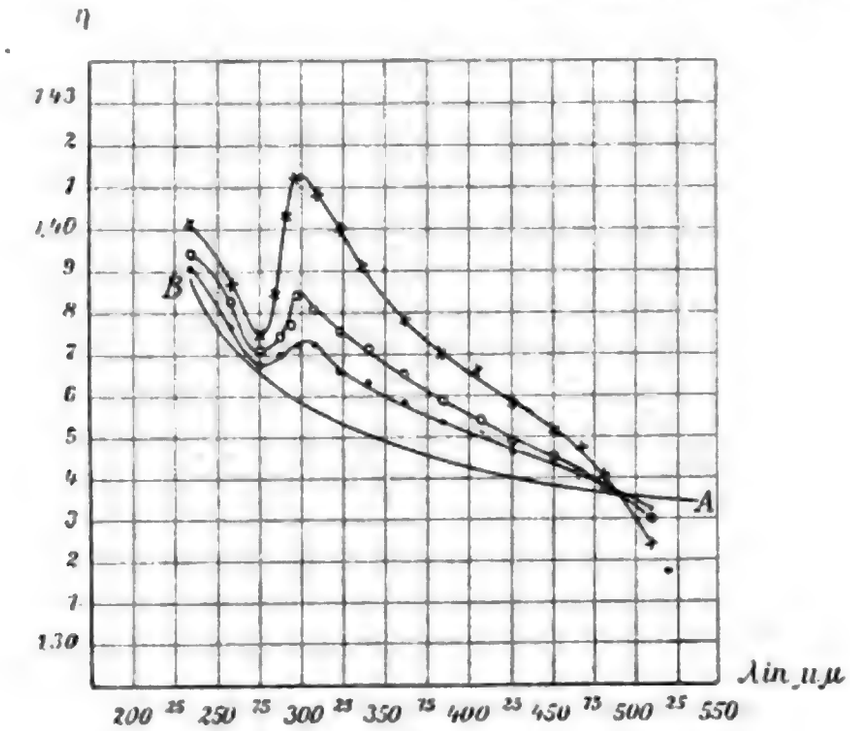
Das Methylenblau zeigte zwischen den Wellenlängen 300 und 270 $\mu\mu$ eine anomale Dispersion.

Es wurden eine 4 proz., 7,6 proz. und 12,6 proz. Lösung dieses Farbstoffs in Wasser untersucht.

Bei der 12,6 proz. Lösung hielt es schwer, für die Linien im Absorptionsgebiet überhaupt eine Interferenz zu erzielen. Da diese sich nie über das ganze Markenintervall erstreckte und nur wenig Streifen umfaßte, ließen sich ihre Brechungsexponenten nicht so genau wie die der anderen Linien ermitteln.

Methylenblau in Wasser (vgl. Fig. 8).

Wellenlänge	4 Proz.	7,6 Proz.	12,6 Proz.	Wellenlänge	4 Proz.	7,6 Proz.	12,6 Proz.	
508,59	1,332	1,330	1,324	340,36	1,364	1,371	1,391	
480,00	1,339	1,338	1,340	323,00	1,366	1,377	1,400	
467,83	1,340	1,340	1,348	309,09	1,372	1,380	1,409	
448,13	1,345*	1,346	1,351	298,12	1,372	1,385	1,412	± 0,006
424,52	1,347	1,348	1,359	292,89	—	1,377	1,403	
405,80	1,352	1,354*	1,366	285,22	1,370	1,375	1,386	
383,36	1,354*	1,359*	1,370*	274,48	1,368	1,370	1,375	
361,19	1,359*	1,366*	1,379	257,32	1,377	1,383	1,388	
				231,29	1,391	1,394	1,401	



... 4 % Lösung in Wasser.
ooo 7,6 % " " "
xxx 12,6 % " " "
A B Wasser.

Fig. 8.

Digitized by Google

3. Untersuchung von Brom und Schwefelkohlenstoff.

a) Allgemeines.

Bei der Untersuchung dieser Stoffe erwies es sich als notwendig, geeignetere Maßregeln als die bisherigen gegen die Verdunstung zu treffen. Wendete man den Interferenztisch in der beschriebenen Form an, so waren die beiden Flüssigkeiten aus der interferierenden Schicht verschwunden, ehe die Einstellung des Spektrographen beendet war.

Aus dem Deckel einer kleinen Blechschachtel, die nicht höher als Deckplatte und Unterlage zusammengenommen, und deren Durchmesser nicht viel größer als der der Deckplatten war, wurde ein solches kreisförmiges Stück entfernt, daß der noch vorhandene Teil des Deckels den Rand der Deckplatte überragte.

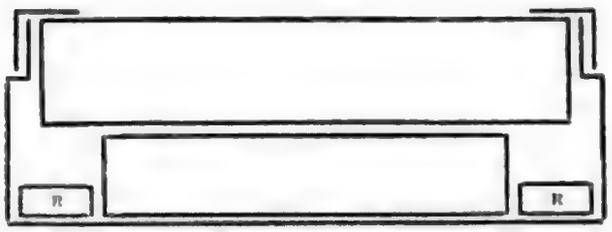


Fig. 9.

Damit die Unterlage, deren Durchmesser ja kleiner als der der Deckplatten ist, ihre Lage nicht änderte, wurde ein passender Ring R auf den Boden der Schachtel gelegt (vgl. Fig. 9).

Waren nun die Interferenzstreifen erzeugt, so wurde so viel Flüssigkeit in die Schachtel geschüttet, daß der Ring vollständig von ihr bedeckt wurde.

Um ein Entweichen der Dämpfe möglichst zu verhindern, wurde noch der kleine Zwischenraum zwischen Deckplatte und dem überstehenden Teil des Deckels verklebt, so daß sich nach kurzer Zeit eine mit den Dämpfen der Flüssigkeit gesättigte Atmosphäre im Innern der Schachtel bildete.

Die interferierende Schicht des Broms und Schwefelkohlenstoffs hielt sich in dieser Vorrichtung stundenlang.

Da sich bei dem einfachen Aufeinanderlegen der beiden Platten in den Absorptionsgebieten keine Interferenzen zeigten, wurde die Deckplatte mit Hilfe von Schrauben an einer Stelle auf den Rand der Unterlage gepreßt.

Zu dem Zwecke wurde die Schachtel mit der interferierenden Schicht auf die Widerlager W dreier Schrauben gesetzt.

Digitized by Google

Die eine von diesen preßte die Deckplatte auf die Unterlage, während durch gleichzeitiges Herabdrehen der beiden anderen Schrauben eine Änderung der Streifenrichtung den Marken der Deckplatten gegenüber verhindert wurde.

Im Gebiete der Eigenschwingung zeigten sich jedoch auch jetzt keine Interferenzen.

b) Brom.

Die Brechungsexponenten des Broms stellte Rivière[1]) mittels Fizeauscher Streifen für rote und gelbe Strahlen bis zur *D*-Linie fest.

Martens[2]) konnte mit seinem Biprisma von 1° 10′ brechendem Winkel bis zur Kadmiumlinie 533 $\mu\mu$ Messungen vornehmen, dazu im ultravioletten Spektrum die Exponenten für die Kadmiumlinien 361, 346 und 340 $\mu\mu$ bestimmen. Das Brom besitzt ein Absorptionsgebiet zwischen den Wellenlängen 450 bis 390 $\mu\mu$, dessen Eigenschwingung nach Martens bei 413 $\mu\mu$ liegt. Außerdem ist noch ein Absorptionsgebiet im ultravioletten Spektrum vorhanden, dessen Eigenschwingung nach Martens bei 305 $\mu\mu$ zu suchen ist. Da jedoch in der vorliegenden Arbeit ein Anwachsen der Brechungsexponenten bis zur Th-Linie 309 $\mu\mu$ festgestellt wurde, scheint sie bei einer kleineren Wellenlänge zu liegen.

Da von dem dreigradigen Biprisma, das immer zur Bestimmung der Ausgangsexponenten verwendet wurde, nur rotes Licht durchgelassen wurde, mußte diesmal das Prisma mit veränderlichem brechendem Winkel dazu benutzt werden. Betrug der brechende Winkel 1° 30′ bis 1° 40′, so konnten die Brechungsexponenten bis zur Kadmiumlinie 509 $\mu\mu$ ermittelt werden.

Bei den weiteren Untersuchungen nach der Interferenzmethode mußte auf den Gebrauch der Metallspiegel, die sich bisher sehr bewährt hatten, verzichtet werden. Die Goldüberzüge wurden nämlich einfach vom Brom gelöst.

Wegen des schwachen unteren Reflexes hielt es deshalb schwer, für die Linien 509 bis 405 eine Interferenz zu bekommen.

---

1) Ch. Rivière, Compt. rend. **131.** p. 671. 1900.

2) F. F. Martens, Verhandl. d. Deutsch. Physik. Gesellsch. **4.** p. 139. 1902.

Digitized by Google

Auf den besten Photographien waren nur sechs bis acht Streifen bei diesen Linien zu sehen und auch diese waren bei 509, 480 und 468 $\mu\mu$ so undeutlich, daß eine genauere Bestimmung ihrer Brechungsexponenten nicht vorgenommen werden konnte.

Brechungsexponenten des Broms (vgl. Fig. 10).

Wellenlänge	Martens	n	Wellenlänge	Martens	n
643,85	1,649	1,646 mit Biprisma	383,36		1,670
562	1,664	1,665*	377,61 Th		1,675
535,04	1,671	1,673* mit Prisma	361,19	1,703	1,701
508,59		1,680*	351,34 Th		1,722
474		1,690	346,63	1,734	1,731
448,13		1,701	340,36	1,751	1,758
438,70		1,707	333,18 Sn		1,777
424,52		1,709 ± 0,006	326,12		1,803
405,80		1,693	309,19		1,851

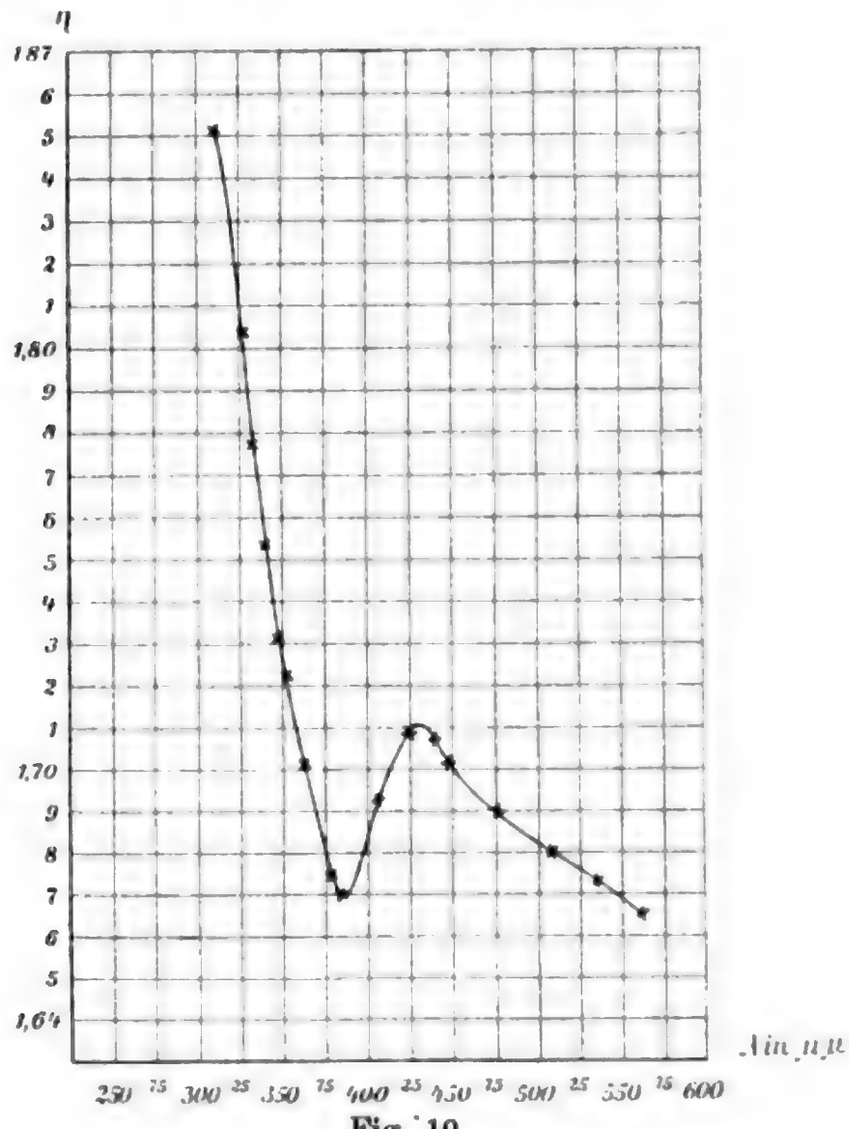


Fig. 10.

Digitized by Google

Die in der Tabelle für diese Wellenlängen angeführten Werte sind nach der prismatischen Methode ermittelt. Da jedoch die Dispersion bei den benutzten geringen brechenden Winkeln 20—50′ nicht genügte, um die Linien 480 und 467 zu trennen, wird der gefundene Wert ihrem Mittel $\lambda = 474\ \mu\mu$ zugeordnet.

Im ultravioletten Spektrum zeigte sich von der Th-Linie 309 ab keine Interferenz mehr.

Die zweite Kolumne der Tabelle enthält die von Martens bestimmten Exponenten.

c) Schwefelkohlenstoff.

Während die Brechungsexponenten des Schwefelkohlenstoffs im sichtbaren Spektrum von zahlreichen Autoren festgestellt sind, liegen über die der ultravioletten Strahlen erst zwei Untersuchungen vor. Die eine wurde von Martens[1]), die andere von Flatow[2]) vorgenommen. Beide bedienten sich der Biprismenmethode.

Da der Schwefelkohlenstoff außer seinem Hauptabsorptionsgebiet, das etwa bei 260 $\mu\mu$ beginnt, noch eine Absorptionsbande besitzt, deren Absorptionsmaximum nach Martens bei 323 $\mu\mu$ liegt, konnte Flatow, der ein Biprisma mit einem brechenden Winkel von 30° benutzte, nur die Brechungsexponenten der Linien 394, 361, 274 und 267 $\mu\mu$ feststellen.

Martens ermittelte mit einem Biprisma, dessen brechender Winkel 1° 10′ betrug, die der Spektrallinien bis 346 $\mu\mu$, ferner die der Linien 288 bis 260 $\mu\mu$.

Nach der Interferenzmethode konnten die Brechungsindizes des gesamten sichtbaren und ultravioletten Spektrums bis 260 $\mu\mu$ bestimmt werden. Die Interferenz kam jedoch bei den Linien 326 $\mu\mu$ und 317 $\mu\mu$ nur zustande, wenn der Goldspiegel als Unterlage benutzt wurde, und beschränkte sich auf sechs Streifen.

Die Absorptionsbande veranlaßt eine kleine Anomalie im Verlauf der Brechungsexponenten, wie die Fig. 11 zeigt.

Die Übereinstimmung mit den Martensschen Werten,

---

1) F. F. Martens, Ann. d. Phys. 6. p. 632. 1901.
2) E. Flatow, Inaug.-Diss. Berlin 1903.

Digitized by Google

die bei derselben Temperatur $t = 18^0$ festgestellt wurden, ist durchaus befriedigend.

Brechungsexponenten des Schwefelkohlenstoffs.

Wellenlänge	Martens	n	Wellenlänge	Martens	n
508,59		1,6474*	340,36		1,775
480,00		1,6560*	335,25		1,791
467,83		1,6603*	326,12		1,782
448,13		1,6683*	317,52		1,807
424,52		1,6789*	304,73		1,852
405,80		1,695	298,12		1,875
383,36		1,716	288,11	1,912	1,911
361,19	1,742	1,742	286,35		1,928
346,63	1,767	1,767	274,48	2,009	2,008
			266,33		2,123

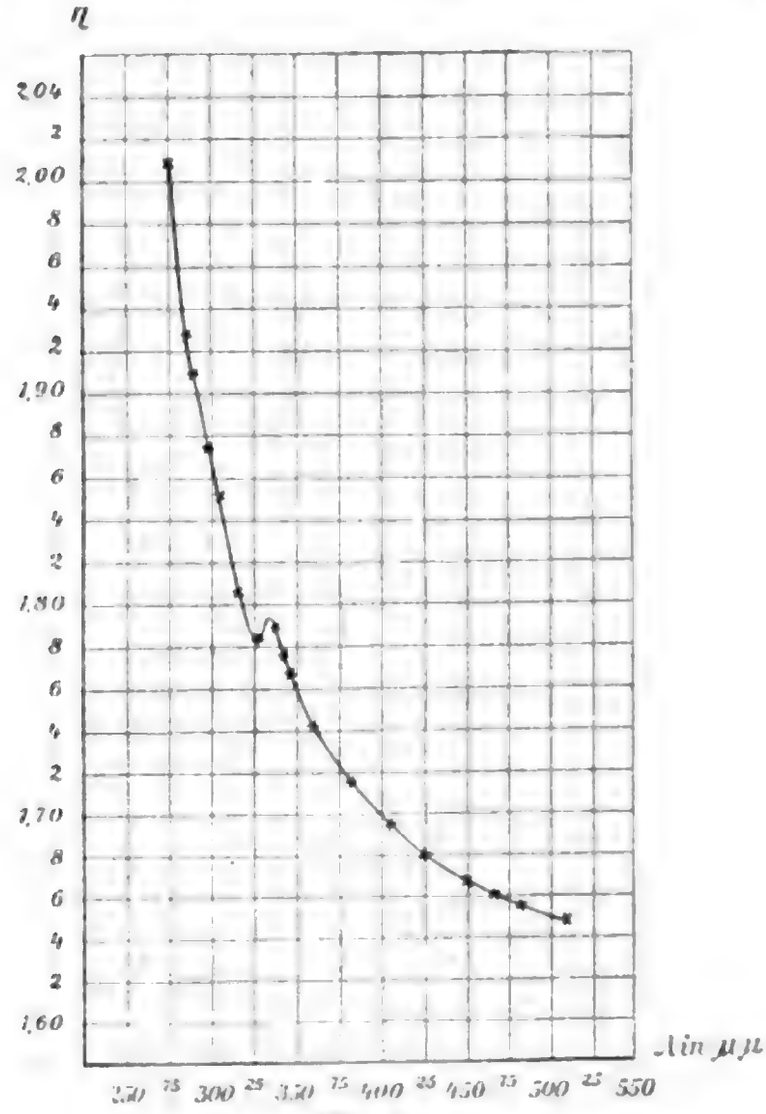


Fig. 11.

Digitized by Google

Die Brechungsexponenten wurden im sichtbaren Spektrum mit dem Pulfrichschen Refraktometer bestimmt.

Zum Schluß erlaube ich mir, Hrn. Geh. Hofrat Prof. Dr. Winkelmann wie Hrn. Prof. Dr. Straubel, dem ich die Anregung zu der Untersuchung verdanke, für ihre gütigen Ratschläge und Unterstützungen den besten Dank auszusprechen.

Auch möchte ich nicht verfehlen, Hrn. Prof. Dr. Vongerichten für die freundliche Überlassung der Farbstoffe nochmals zu danken.

Jena, Physikalisches Institut, März 1904.

(Eingegangen 23. Februar 1905.)

4. *Strahlungsähnliche Erscheinungen bei Wasserstoffsuperoxyd;* *von J. Precht und C. Otsuki.*

Eine Reihe von höchst auffälligen Erscheinungen, insbesondere photographischen Charakters, sind von Hrn. Russell[1]) beim Wasserstoffsuperoxyd beobachtet. Neuere Versuche des Hrn. Graetz[2]) haben diesen zu der Ansicht geführt, daß aus ihnen auf eine eigenartige Strahlung des Wasserstoffsuperoxyds geschlossen werden müsse, die von bekannten Strahlungen in mancher Hinsicht abweicht. Von der Natur dieser Abweichungen und der Sicherheit, mit der die Annahme einer neuen Strahlungsart begründet ist, haben wir durch eigene Anschauung festere Vorstellungen zu gewinnen versucht. Wir wollen vorweg bemerken, daß unsere Ergebnisse nicht mit Notwendigkeit die Hypothese besonderer Strahlen, ja auch nicht die Annahme von Strahlen überhaupt erfordern, sondern daß sie im wesentlichen in Übereinstimmung mit Hrn. Russell als Verdampfungserscheinungen ausreichend erklärbar sind.

Wichtig für das Folgende ist eine kurze Erörterung darüber, wann eine Erscheinungsgruppe als von Strahlen herrührend zu bezeichnen ist und wann nicht. Ein entscheidendes Merkmal ist hier zweifellos die geradlinige Ausbreitung, wobei es gleichgültig ist, ob das, was sich ausbreitet, köperliche Form hat oder ein Schwingungszustand ist. Bewegte Gasionen können danach ebensogut Strahlen sein wie Wasserstrahlen, Kathodenstrahlen, Becquerelstrahlen etc. und wie andererseits Lichtstrahlen, elektrische Wellen etc. Charakteristisch ist aber, daß die Gesetze der geometrischen Fortpflanzung auf endliche Strecken nachweisbar sein müssen. Bei starker Absorption ist dieser Nachweis unter Umständen nur im Vakuum zu erbringen. Die Durchlässigkeit einer Reihe von flüssigen und

1) J. Russell, Proc. Roy. Soc. **64.** p. 409. 1899.

2) L. Graetz, Physik. Zeitschr. **4.** p. 160 u. 271. 1902; **5.** p. 688. 1904; Verhandl. d. Deutsch. Physik. Gesellsch. **6.** p. 296. 1904.

Digitized by Google

festen Körpern ist kein entscheidendes Merkmal von Strahlen, denn es könnten z. B. elektronenkleine Teilchen in unregelmäßiger Weise durch die Lücken zwischen gröberen Teilchen, sagen wir z. B. durch Metalle hindurchgehen, ohne daß wir deswegen von Strahlung sprechen würden. Immerhin ist es üblich geworden, das Durchdringen von Metallen als einen Beweis für Strahlen aufzufassen, da sich in vielen Fällen einer solchen Durchdringung dann auch der Nachweis geradliniger Ausbreitung hat führen lassen.

Durchgang durch Metalle.

1. Nach Hrn. Graetz' Angabe erfolgt die photographische Wirkung des Wasserstoffsuperoxyds auch durch Metalle hindurch und er bezeichnet sie deswegen als Strahlungserscheinungen. Insbesondere führt er die Durchlässigkeit von Lenardschem Aluminium als in dieser Hinsicht beweisend an. Wir haben an anderer Stelle[1]) schon darauf hingewiesen, daß wir diese Durchlässigkeit von Aluminium nicht haben bestätigen können. Die besonderen Schwierigkeiten dieser Versuche bestehen erstens darin, vollkommen lochfreie Stücke aufzufinden, dann aber besonders darin, daß das Aluminium bei längerer Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd zerfressen wird, unter Bildung von Al_2O_3. Das Auftreten von Löchern beobachtet man oft schon bei halbstündiger Einwirkung, auch wenn die Oberfläche der Wasserstoffsuperoxydlösung 5 mm vom Aluminium entfernt ist. So kommt es, daß bisweilen ein Durchgang durch vorher lochfreie Stücke vorgetäuscht wird, und daher hat stets nach dem Versuch eine sorgfältige mikroskopische Untersuchung zu erfolgen, wie auch Hr. Graetz betont und ausgeführt hat. Noch auf eine Fehlerquelle ist in diesem Zusammenhang hinzuweisen. Das lochfreie Aluminiumstückchen von etwa 4 qmm Fläche wurde in unseren Versuchen auf einer Glasplatte über einem in dieselbe gebohrten Loch von 0,36 qmm mit Paraffin aufgekittet. Aus der Gestalt des auf der photographischen Platte erhaltenen Eindruckes mußten wir in einigen Fällen den Schluß ziehen, daß Wasserstoffsuperoxyd durch den kapillaren Zwischenraum

1) J. Precht u. C. Otsuki, Verhandl. d. Deutsch. Phys. Gesellsch. 7. p. 58. 1905.

Digitized by Google

zwischen Glas und Paraffin einerseits, Aluminium und Paraffin andererseits hindurchdiffundiert ist. In anderen Fällen haben wir beobachtet, daß von einer zerfressenen Stelle des Aluminiums aus, die aber durch Paraffin gedeckt war, eine Diffusion von Wasserstoffsuperoxyd bis an die empfindliche Schicht stattgefunden hatte. Wir sprechen hier von Diffusion mit dem Vorbehalt, daß die Form des erhaltenen photographischen Eindruckes sehr leicht mit der Vorstellung von einem Diffusionsvorgang, dagegen nicht ungezwungen mit der Idee einer strahlungsartigen Einwirkung in Einklang zu bringen war. Es ist kaum nötig hervorzuheben, wie wichtig es ist, sich an der fertigen entwickelten Platte von der Lage des etwa erhaltenen Bildes in bezug auf das von Aluminium bedeckte Loch durch Messungen gegen vorher angebrachte feste Marken zu überzeugen.

Wir möchten das Ergebnis unserer sehr zahlreichen Beobachtungen wie am oben angeführten Orte auch hier dahin zusammenfassen, daß uns eine strahlungsartige Durchdringung von Aluminium und anderen Metallen durch die Versuche nicht hinreichend gestützt erscheint.

Durchgang durch andere Körper.

2. Eine Reihe von Erscheinungen bei nichtmetallischen Körpern legen den Gedanken nahe, daß es sich hierbei um einen Verdampfungs- und Diffusionsvorgang von H_2O_2 handelt, wodurch die obige Erklärung der bei Metallen erhaltenen Bilder eine weitere Stütze erhält. Wir haben die untersuchten Substanzen in Form dünner Schichten auf kleine mit Wasserstoffsuperoxyd gefüllte Tröge mit Hilfe von Paraffin luftdicht aufgekittet, nachdem die Untersuchung von Paraffin selbst ergeben hatte, daß dieses, wie schon Russell gefunden hat, selbst in Zeiten von 38 Std. gegen die photographische Wirkung des H_2O_2 vollständig abschirmte. Die aufgekittete Substanz wurde im Dunkeln mit der photographischen Platte bedeckt. Undurchlässig für die photographische Wirkung erwiesen sich außer den Metallen und Paraffin Ebonit und Glas selbst bei 42 stündiger Exposition. Durchlässig dagegen fanden sich Gelatine, Zelluloid, Papier, Weichgummi und Canadabalsam, letzterer aufgetragen auf eine Zelluloidhaut. Außer dieser photographischen Prüfung

Digitized by Google

haben wir stets auch eine chemische Untersuchung mit Hilfe von Titanreagens (TiO_2 in H_2SO_4 gelöst) vorgenommen. Die Reaktion, die chemisch allgemein zum Nachweis von H_2O_2 gebraucht wird, beruht auf der Bildung von Titantrioxyd, TiO_3, die sich durch Orangefärbung bemerkbar macht. Wir haben die Reaktion in der Form angewandt, daß wir über die aufgekittete Substanz statt der photographischen Platte eine mit Gelatine überzogene Glasplatte brachten. Auf der Gelatine zeigt sich dann die Anwesenheit von H_2O_2 durch die Färbung aufgebrachter Tropfen des Titanreagenses. Ein unmittelbarer Übergang von H_2O_2 wird durch diese Reaktion insofern nicht bewiesen, als von der Wasserstoffsuperoxydlösung ausgehender aktiver Sauerstoff dieselbe Wirkung haben würde. Die Art des Überganges könnte Strahlung oder aber Verdampfung und Diffusion sein; wir sehen indessen keine Tatsache, die mit Notwendigkeit zur Annahme einer Strahlung zwingt.

Sauerstoffionen und Verdampfung.

3. Der Versuch, aktiven Sauerstoff über einer Wasserstoffsuperoxydlösung mit Hilfe von Wursters Tetrapapier (Tetramethylparaphenylendiamin) unmittelbar nachzuweisen, unterliegt dem gleichen Bedenken, da H_2O_2 das Papier in derselben Weise färben würde.

Daß aktiver Sauerstoff von einer H_2O_2-Lösung nicht ausgeht, wird dagegen sehr wahrscheinlich gemacht durch Versuche der Herren Richarz und R. von Helmholtz[1]), nach denen reines Wasserstoffsuperoxyd auch in zerstäubtem Zustande nicht auf einen Dampfstrahl einwirkt, während aktiver Sauerstoff, wie alle Gasionen, die Strahlreaktion lebhaft auslöst.

Daß aber andererseits aus einer H_2O_2-Lösung Wasserstoffsuperoxyd verdampft, läßt sich auf folgende Weise überzeugend dartun. Ein gewöhnliches photographisches Negativ wird mit seiner Schichtseite auf eine Schale mit H_2O_2 gelegt. Nach etwa halbstündiger Einwirkung bringt man das Negativ im Dunkeln mit einer gewöhnlichen Bromsilberschicht zusammen, ebenfalls 30 Min., und entwickelt. Es ergibt sich ein Positiv. Man kann diesen Prozeß als Verdampfungskata-

1) F. Richarz u. R. v. Helmholtz, Wied. Ann. 40. p. 161. 1890

Digitized by Google

typie bezeichnen, denn er entspricht in jeder Hinsicht der von Gros[1]) angegebenen Katatypie mit dem alleinigen Unterschied, daß hier das Wasserstoffsuperoxyd der Bildschicht durch Verdampfung zugeführt wird. An den Silberstellen, an denen keine photographische Wirkung beim Kopieren beobachtet wird, findet katalytische Zersetzung des H_2O_2 in $H_2O + O$ statt. Da also hier der tatsächlich vorhandene aktive Sauerstoff keine photographische Veränderung beim Kopieren bewirkt, so muß man schließen, daß die bei Wasserstoffsuperoxyd erhaltenen photographischen Erscheinungen nicht durch Sauerstoffionen hervorgerufen sein können.

Auch der folgende Versuch verlangt dieselbe Erklärung. Ein über Wasserstoffsuperoxydlösung exponiertes Papier wurde einige Zeit mit einem gewöhnlichen Negativ zur Berührung gebracht und darauf das Papier mit einer oxydierbaren Metallsalzlösung übergossen, z. B. mit Eisensulfat. Das H_2O_2 bildet daraus an den Stellen, in welchen das Negativ durchsichtig ist, Ferrisalz, das mit Pyrogallol ein Bild in schwarzer Farbe hervortreten läßt. Jedenfalls ist also Wasserstoffsuperoxyd als solches bei der Exposition des Papieres durch Verdampfung und Kondensation auf das Papier übergegangen.

Ozon.

4. Eine andere Erklärung, die man für die H_2O_2-Wirkung herangezogen hat, macht das Ozon für die Erscheinungen verantwortlich. In diesem Sinne äußert sich z. B. Hr. Stöckert.[2]) In der Tat hat auch das Ozon photographische Wirkungen, wenigstens in feuchtem Zustande, wie zuerst Hr. Villard[3]), dann auch Hr. Braun[4]) im Marburger Institut nachgewiesen hat. Wir haben uns also die Frage vorgelegt, ob über Wasserstoffsuperoxydlösung Ozon nachweisbar ist. Als empfindlichstes Reagens für Ozon benutzten wir Tetramethyldiparadiamidodiphenylmethan, welches wir Hrn. Arnold verdanken.[5]) Ozon

1) O. Gros, Deutsche Patentschrift 147131. 1901.

2) O. Stöckert, Naturw. Rundsch. **19**. p. 358. 1904.

3) P. Villard, Bull. soc. franç. Phys. Nr. 175. 1902.

4) W. Braun, vgl. z. B. K. Schaum u. W. Braun, Zeitschr. f. wissensch. Phot. **2**. p. 285. 1904.

5) C. Arnold, Ber. d. Deutsch. chem. Gesellsch. **35**. p. 2908. 1

Digitized by Google

war indessen nicht nachweisbar, so daß uns auch diese Erklärungsmöglichkeit auszuscheiden scheint.

Strahlung und Verdampfung.

5. Die Frage nach der geradlinigen Fortpflanzung der von H_2O_2 ausgehenden Wirkung haben wir auf folgende Weise zu entscheiden gesucht: Ein Schälchen mit H_2O_2-Lösung (wo nichts anderes bemerkt, haben wir stets 30 proz. Lösung von Merck in Darmstadt angewandt) wurde mit einer Glasplatte bedeckt und direkt darauf eine photographische Platte mit der Schichtseite aufgelegt. Diese erweist sich dann nur außerhalb der Glasfläche geschwärzt, ein Zeichen, daß das Glas selbst undurchlässig ist. Ist der Rand des Schälchens an einigen Stellen dem Rand der Glasplatte sehr nahe, so zeigt sich bei Exposition von 24 Stunden eine geringe Schwärzung an diesen Stellen infolge Diffusion kleiner Mengen Wasserstoffsuperoxyd über den Rand der Glasplatte gegen die photographische Platte (Fig. 1). Kittet man das Glas mit Paraffin luftdicht auf das Schälchen auf, so bleibt jede Wirkung aus. Läßt man über der einfach aufgelegten Platte und der photographischen

Fig. 1.

Fig. 2.

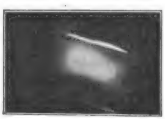


Fig. 3.

Schicht einen geringen Zwischenraum, wir benutzten 0,12 und 1,5 mm, so ergibt sich eine vom Rand gegen die Mitte mit der Dauer der Exposition und der Größe des Zwischenraums wachsende Schwärzung, die nach 24 Stunden fast die Mitte der Platte erreicht (Figg. 2 u. 3). Mit geradliniger Ausbreitung ist diese Schwärzung nicht verträglich. Bedeckt

Digitized by Google

man das H_2O_2-Schälchen mit einer zweiten, vollständig über sie übergreifenden Schale von fast gleicher Höhe, so hat 42 stündige Exposition einer auf dieser Schale aufliegenden photographischen Schicht wohl eine intensive Schwärzung des ganzen, außerhalb der Berührungsfläche liegenden Plattenteiles zur Folge, die Fläche selbst bleibt dagegen vollkommen klar (Fig. 4). Bei Annahme einer Verdampfung des H_2O_2 ist auch diese Erscheinung leicht verständlich, mit Strahlung nicht vereinbar.

Fig. 4.

Folgende Kopierversuche sind in gleichem Sinne zu deuten, wenn sie auch für sich allein betrachtet kein unmittelbares Argument gegen eine Strahlung liefern. Setzt man reine Gelatine- oder Kollodiumschichten auf Glasplatten der Wirkung von H_2O_2-Lösung in 1 cm Entfernung für etwa 20 Min. aus, so erhält man starke Schwärzungen auf photographischen Platten, die nachher mit diesen Schichten für etwa 30 Min. zur Berührung gebracht werden.

Erwärmt man die Schichten vor dem Kopieren mit einem heißen Metallstück, so wird die photographische Wirkung geschwächt, erwärmt man schwach über einer Flamme, so wird beim Kopieren kein Bild mehr erhalten. Die Titanreaktion ergibt die nach obigem zu erwartenden Resultate.

Abhängigkeit von der Temperatur.

6. Die photographischen Wirkungen des Wasserstoffsuperoxyds zeigen eine ganz ungewöhnliche Abhängigkeit von der Temperatur, die schon zu sehr merkwürdigen Hypothesen Veranlassung gegeben hat. Die Grunderscheinung besteht darin, daß bei außerordentlich kleinen Temperaturdifferenzen innerhalb der Platte oder zwischen der Platte und ihrer Umgebung die Abbildungen helle und dunkle Zonen aufweisen. Meistens ist die Mitte heller oder dunkler als der Rand. Von Hrn. Graetz[1]) wird diese Erscheinung als Randwirkung bezeichnet. Hr. Graetz glaubt aus seinen Versuchen schließen zu müssen,

1) L. Graetz, Verhandl. d. Deutsch. Physik. Gesellsch. 6. p. 296. 1904.

Digitized by Google

daß diejenigen Stellen sich hell abbilden, zu denen ein Wärmestrom hingeht, diejenigen dunkel, von denen ein Wärmestrom kommt, daß also nicht die Temperatur, sondern das Temperaturgefälle maßgebend sei, und zwar je nach seiner Richtung in verschiedener Weise. Die Herren Schaum und Braun[1]) dagegen sind der Ansicht, daß die Wirkung bei 0° fast ganz ausbleibt, dann mit steigender Temperatur bis zu einem Maximum wächst und darauf sehr plötzlich abfällt. Aus anderen Versuchen wird auf das Bestehen zweier Maxima geschlossen.

Wir haben uns zunächst davon überzeugt, daß, wenn die Temperaturen des Gefäßes mit Wasserstoffsuperoxyd und der photographischen Schicht *konstant und gleich* sind, die Abbildungen gleichmäßige Schwärzung über ihre ganze Fläche zeigen. Nur dadurch wird es möglich, messende photographische Versuche anzustellen, über die weiter unten berichtet wird.

Ist die Temperatur der photographischen Platte konstant, aber sehr hoch, wie z. B. beim Aufsetzen einer großen Schale mit siedendem Wasser auf die Glasseite der Platte, so wird überhaupt keine Einwirkung erhalten, obgleich die Empfindlichkeit der photographischen Schicht dabei jedenfalls nicht abnimmt. Bei abnehmender Temperatur der Platte ist unter sonst gleichen Bedingungen die Einwirkung im allgemeinen wachsend, doch gilt das nicht ohne Einschränkung. Während z. B. bei Zimmertemperatur (immer bezogen auf die photographische Schicht) die Schwärzung ziemlich beträchtlich ist, nimmt sie bei 0° wieder ab. Man hat zu bedenken, daß nach unserer Auffassung, zu der sich ein Widerspruch bisher nicht gefunden hat, das Resultat für jede Temperatur der photographischen Platte von zwei Umständen abhängig ist, nämlich einerseits von der Größe der Kondensation, andererseits von dem Einfluß der Temperatur auf die Reaktion zwischen H_2O_2 und Bromsilber. Soweit die Kondensation in Betracht kommt, muß die Wirkung mit abnehmender Temperatur der photographischen Platte wachsen, während nach den Versuchen die Reaktion selbst bei tiefer Temperatur schwächer ist.

7. Auf einige Fehlerquellen bei Temperaturversuchen sei

1) K. Schaum u. W. Braun, Zeitschr. f. wissensch. Phot. 2. p. 288. 1904.

Digitized by Google

hier kurz hingewiesen. Ein längerer Temperaturausgleich der Platte vor der Entwickelung ist erforderlich, da sonst die Entwicklerlösung an den verschieden temperierten Stellen merklich verschieden stark reduziert. Liegt die Schichtseite der Platte auf dem Rand der Schale mit Wasserstoffsuperoxyd auf, so beobachtet man häufig aus verschiedenen Ursachen eine stärkere Kondensation am Rande der Schale. Hier tritt bei längerer Einwirkung sogar ein vollständiges Auflösen der Gelatine ein.

Legt man eine Bromsilbergelatineplatte auf eine kleine Schale mit H_2O_2 (30 Proz.) bei 7 mm Abstand von der Oberfläche 24 Stunden lang auf, so zeigt sich nach einfachem Fixieren der Platte die Randzone des exponierten Teiles vollkommen gelöst, und auch die erhalten gebliebene Mitte läßt eine tiefgreifende Veränderung der Gelatine erkennen. Solche Gelatine löst sich in kaltem Wasser und erstarrt dann nicht wieder.

Eine stärkere Einwirkung am Rand der exponierten Fläche ergibt sich insbesondere bei vorhandenen Temperaturdifferenzen. Legt man eine auf 0 oder -17^0 abgekühlte Platte auf eine Schale mit H_2O_2 von normaler Temperatur, so findet sich nach dem Entwickeln die Mitte heller, der Rand dunkler, ebenso wenn eine Platte von normaler Temperatur auf ein Gefäß mit H_2O_2 gelegt wird, das durch Eintauchen in heißes Wasser erwärmt ist. Exponiert man im letzteren Falle statt 3 Min. 10 Min., so ist die Randzone wie im obigen Versuch teilweise gelöst, während in der Mitte eine größere Menge Gelatine erhalten bleibt. Wir fassen diese Versuche so auf, daß die Wärmeleitung des Schalenrandes eine höhere Temperatur der Randteile gegenüber der Mitte und damit gesteigerte chemische Einwirkung bedingt.

8. *Randwirkung.* Die von Hrn. Graetz sogenannte Randwirkung wird erhalten, wenn man auf die photographische Platte einen Metallzylinder aufsetzt, dessen Temperatur etwas höher oder etwas tiefer ist als die der Platte selbst. Der Rand wird heller als die Mitte im ersten Fall, dunkler als die Mitte im zweiten Fall. Hr. Graetz faßt, wie oben bemerkt, dies als eine polare thermische Wirkung des Temperaturgefälles auf. Wir haben zunächst festgestellt, daß der von Hrn. Graetz

Digitized by Google

angegebene Charakter der Erscheinung nur zutreffend ist bei sehr geringen Temperaturdifferenzen, z. B. Temperatur der Platte 20°, Temperatur des Metallzylinders 19 oder 21°. Setzten wir einen Zylinder mit siedendem Wasser auf eine Platte von Zimmertemperatur, so fand sich der ganze dem Metallzylinder entsprechende Kreis gleichmäßig hell, und außerhalb war ein dunklerer Ring stärkerer chemischer Wirkung, also gar keine eigentliche Randwirkung. Außen, wo die Temperatur abnimmt, tritt Kondensation und demgemäß chemische Wirkung in beträchtlichem Maße auf. Durch ähnliche Versuche wird der Gedanke nahe gelegt, daß die Randwirkung abhängt von der Temperaturverteilung zwischen der oberen erwärmten oder abgekühlten Glasseite und der unteren Schichtseite. Wenn auch unter dem Boden des Metallzylinders die Temperatur überall die gleiche ist, so ist infolge der Wärmeströmung durch die Glasmasse auf der unteren Seite, welche die Schicht trägt, auch nach Erreichung eines stationären Zustandes immer *die Randzone kälter, bei Abkühlung von oben wärmer als die Mitte.* Diese Auffassung wird durch alle unsere Versuche bestätigt:

Erzeugt man absichtlich schon auf der Glasseite eine ungleiche Temperaturverteilung, indem man eine Glasschale, mit Kältemischung gefüllt, aufsetzt, so erhält man Randwirkung in dem zu erwartenden Sinne, die Mitte bleibt heller als der Rand. Der Erfolg ist also derselbe, als wenn man einen Metallzylinder mit vollkommen ebenem Boden aufgesetzt hätte. Sorgt man dafür, daß die Abkühlung nur in einem einzigen Punkte der Glasseite bewirkt wird, so fällt auf der Schichtseite die helle Mitte überhaupt weg, hier ist vielmehr die größte Schwärzung, die von dort gleichmäßig nach allen Seiten abnimmt. Der Versuch wurde mit einer großen, mit Eis und Wasser gefüllten halbkugeligen Nickelschale ausgeführt. Man hat bei diesen und allen derartigen Versuchen in außerordentlicher Weise für Wärmeisolation gegen die Umgebung zu sorgen, da schon ganz kleine Temperaturungleichheiten zu oft täuschenden Nebenerscheinungen Anlaß geben. Hr. Graetz macht l. c. mit Recht auf die große Empfindlichkeit der Reaktion gegen Temperaturdifferenzen aufmerksam. Um klare Erscheinungen zu haben, mußten wir die Platte und auch die Nickelschale in einem Raum konstanter Temperatur auf Korkspitzen isolieren.

Digitized by Google

Füllt man die halbkugelige Schale mit Wasser von 100°, so ergibt sich in der Mitte ein heller Fleck, von dem aus die Schwärzung nach dem Rande hin zunimmt.

Wenn in Wirklichkeit die Wärmeverteilung in der Glasmasse der photographischen Platte den oben ihr zugeschriebenen Einfluß hat, so müssen die Erscheinungen der Randwirkung aufhören, wenn man statt der Glasplatten photographische *Häute* verwendet, bei denen wegen der geringen Dicke die Temperatur auf beiden Seiten als gleich anzusehen ist. Das bestätigt sich vollkommen, am einfachsten bei der Anstellung von Vergleichsversuchen. Füllt man z. B. einen Kupfertiegel mit ebenem Boden mit Eis und Wasser oder auch mit Kältemischung, so zeigt sich bei Anwendung einer Glasplatte die als Randwirkung bekannte Erscheinung: der Rand des Bildes ist dunkler. Exponiert man in gleicher Weise einen Film, so hat der dem Schalenboden entsprechende Teil ganz gleichmäßige Schwärzung und erst *außerhalb*, wo die Temperatur weniger tief ist, zeigt sich als Folge der gemeinsamen Wirkung von Kondensation und Stärke (oder Geschwindigkeit) der chemischen Reaktion eine intensivere Schwärzung. Wir wollen indessen hervorheben, daß die Randwirkung, als durch relativ kleine Temperaturdifferenzen bedingt, sicher im wesentlichen von der Abhängigkeit der chemischen Reaktion von der Temperatur beeinflußt wird. Ihr Temperaturkoeffizient muß eine sehr beträchtliche Größe haben, wie z. B. aus den Versuchen von Hrn. Graetz folgt, bei denen auf einer Platte von 21° zwei Metallzylinder mit Wasser von 20,5 und 21,5° standen. Unter dem kälteren Zylinder ist der Rand etwas wärmer als die Mitte, infolgedessen die chemische Wirkung dort stärker und daher der Rand dunkler. Unter dem wärmeren Zylinder ist der Rand etwas kälter als die Mitte, daher die chemische Wirkung geringer und die Abbildung des Randes heller. Betrachtet man die Kondensation allein, so sollte die Erscheinung umgekehrt sein. Die Abhängigkeit der Reaktion von der Temperatur muß also ungleich größer sein als der Einfluß der Kondensation.

Die Erscheinungen der sogenannten Rückabbildung (die bei *kleinen* Metallstücken übrigens vollständig ausbleiben) sind auf Temperatureinfluß widerspruchsfrei zurückzuführen.

Digitized by Google

Abhängigkeit von der Konzentration.

9. Die photographische Wirkung einer gegebenen Menge Wasserstoffsuperoxyd hängt bei sonst gleichen Bedingungen ab von der Konzentration der Lösung. Um die Gesetzmäßigkeit klar herauszuschälen, haben wir je 1 ccm von Lösungen verschiedener, durch Titrieren mit Kaliumpermanganat bestimmter Konzentration aus gleichem Abstand von 1 cm bei konstanter Zimmertemperatur gleich lange auf photographische Platten einwirken lassen. Die Bedingungen der weiteren photographischen Behandlung (Entwickeln, Fixieren, Waschen, Trocknen) wurden ebenfalls konstant gehalten. Der Grad der Schwärzung, die relative Dichtigkeit der erhaltenen Platten wurde mit einem Polarisationsphotometer bestimmt. Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt. Darin bedeutet C Konzentration in Gewichtsprozenten, D_r relative Dichtigkeit, gleich $2 \log (\operatorname{tg} \alpha_{Ag} - \operatorname{tg} \alpha_s)$, wo α_{Ag} und α_s die Photometerablesungen für den durch H_2O_2 geschwärzten und den nur infolge von Entwickelungsschleier geschwärzten Teil der Platten sind.

Tabelle 1.

C	log C	Exposition 1200 Sek. D_r	Exposition 420 Sek. D_r	Exposition 140 Sek. D_r
30	1,477	0,696	0,289	0,087
10	1,000	1,145	0,407	0,053
3	0,477	1,245	0,366	0,030
1	0,000	0,996	0,176	0
0,3	0,477—1	0,741	0,065	
0,1	0,000—1	0,353	0	
0,03	0,477—2	0,137		
0,01	0,000—2	0,060		

Diese Zahlenergebnisse sind durch die folgende Kurvendarstellung (Fig. 5) anschaulicher gemacht.

Die Abszissen bezeichnen Logarithmen der Konzentration, die Ordinaten relative Dichtigkeiten. Man erkennt, wie die photographische Wirkung mit der Konzentration bis zu einem Maximum ansteigt, um dann wieder abzunehmen. Für jede

Digitized by Google

Konzentration wächst die Dichtigkeit mit der Expositionszeit; dieser Zusammenhang wird weiter unten eingehender untersucht. Dagegen verdient die Tatsache, daß z. B. bei 20 Min. Exposition die chemische Wirkung einer 3 proz. Lösung bedeutend größer ist als die einer 30 proz. Lösung unter sonst gleichen Bedingungen, hier nähere Betrachtung. Ein solches Verhalten erklärt sich ungezwungen auf Grund der Untersuchungen Konowalows[1]) über den Dampfdruck von Flüssigkeitsgemischen. Der Dampfdruck von 30 proz. Wasserstoffsuperoxydlösung ist kleiner als der von Wasser, demnach auch kleiner als der Dampfdruck von H_2O_2-Lösungen von geringem Prozentgehalt, z. B. einer 3 proz. Lösung. Aus letzterer verdampft also pro Zeiteinheit die größere Menge $H_2O + H_2O_2$

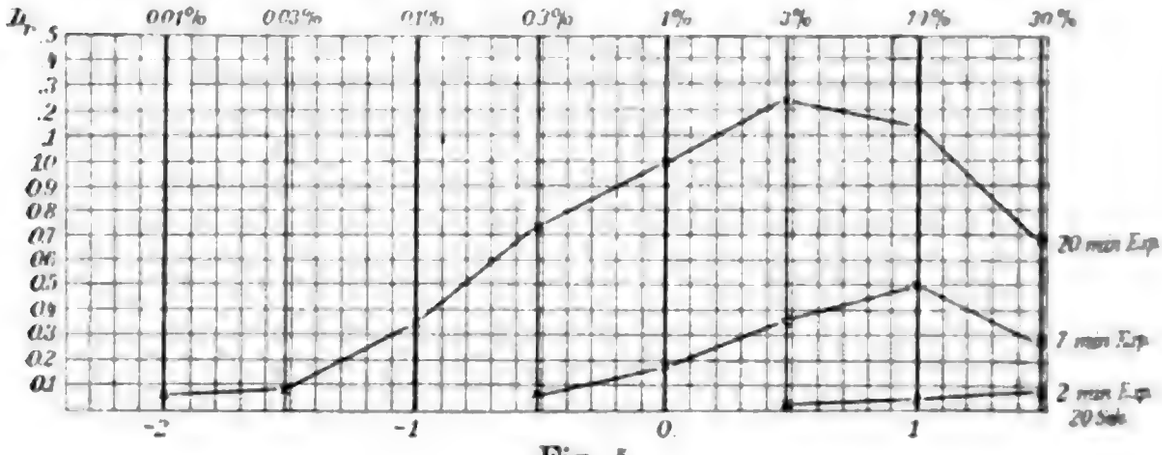


Fig. 5.

und aus Lösungen noch kleinerer Konzentration wird die gesamte verdampfte Menge noch größer sein. Nun hängt aber die chemische Wirkung nicht von der gesamten verdampften Menge, sondern von der pro Zeiteinheit aus dem Gemisch verdampfenden Menge H_2O_2 ab, und es ist durchaus plausibel, daß diese bei von Null ansteigender Konzentration einen Maximalwert erreicht, der beträchtlich größer sein kann als die aus der gesättigten Lösung verdampfende Menge.

Abhängigkeit von der Expositionszeit.

10. Für 3- und 30 proz. Lösung haben wir den Einfluß der Expositionsdauer auf die photographische Wirkung näher

1) D. Konowalow, Wied. Ann. **14.** p. 34 u. p. 219. 1881. Auch W. Nernst, Theoretische Chemie 2. Aufl. p. 111. 1898.

Digitized by Google

verfolgt. Es ist eine schon von Russell festgestellte Tatsache, daß bei sehr langer Einwirkung von H_2O_2 auf Bromsilbergelatine die anfangs starke Veränderung wieder abnimmt, daß also eine ähnliche Erscheinung auftritt wie die bei Lichtstrahlung als Solarisation bezeichnete. Diese Umkehrung wurde in unseren Versuchen (1 ccm H_2O_2, 1 cm Abstand von der photographischen Platte, konstante Zimmertemperatur von 18°) erst bei einer Exposition von 17 Stunden beobachtet, für beide Lösungen. Das Zahlenmaterial findet sich in der folgenden Tab. 2, die graphische Darstellung der Beobachtungsergebnisse in der Fig. 6. E.-D. in Tab. 2 bedeutet Entwickelungsdauer.

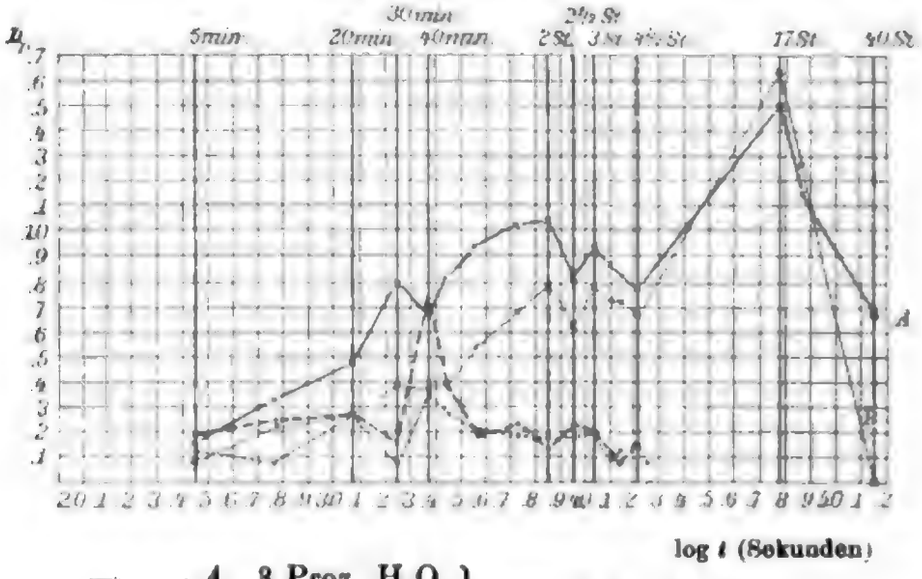
Tabelle 2.

t (Sek.)	log t	Edinol		Eisenoxalat	
		E.-D. 60 Sek. H_2O_2 3 proz. D_r	E.-D. 60 Sek. H_2O_2 30 proz. D_r	E.-D. 60 Sek. H_2O_2 3 proz. D_r	E.-D. 120 Sek. H_2O_2 3 proz. D_r
60	1,778	0	0	0	0
300	2,477	0,168	0,098	0,109	0,177
600	2,778	0,326	0,216	0,091	0,230
1200	3,079	0,478	0,268	0,262	0,270
1800	3,255	0,798	0,382	0,065	0,152
2400	3,380	0,672	0,376	0,346	0,728
3000	3,477	0,807	0,398	0,262	0,368
3600	3,556	0,942	0,530	0,206	0,183
5400	3,732	1,020	0,682	0,198	0,234
7200	3,857	1,042	0,790	0,169	0,121
9000	3,954	0,822	0,662	0,181	0,216
10800	4,033	0,936	0,780	0,204	0,206
12600	4,100	0,870	0,730	0,097	0,116
14400	4,158	0,822	0,724	0,124	0,077
16200	4,210	0,792	0,688	0,143	0,134
18000	4,255	—	—	0,078	—
61200	4,787	1,500	1,646	—	—
75600	4,879	1,146	1,272	—	—
144000	5,158	0,676	0	—	—

In der Fig. 6 sind die beobachteten Werte einfach durch gerade Linien verbunden. Die Abszissen bedeuten Logarithmen der Expositionszeit, die Ordinaten relative Dichtigkeiten. Be-

Digitized by Google

trachten wir zunächst die oberen Linien, die für 3- und 30 proz. Lösung die bei Entwickelung mit Edinol erhaltenen Dichten wiedergeben, so erkennt man deutlich, wie für 3 proz. Lösung die photographische Wirkung unter den gegebenen Bedingungen größer ist als für 30 proz. Bei einer Exposition von etwa 8 Stunden sind die Wirkungen beider Lösungen gleich, dann überwiegt die 30 proz. Lösung etwas, und von 17 Stunden ab nimmt die Einwirkung beider Lösungen ab. Der Schnittpunkt beider Linienzüge bei 8 Stunden bezeichnet den Zustand, bei



A 3 Proz. H_2O_2 } Edinol 1 : 10 1 Min.
B 30 Proz. H_2O_2 }

} 3 Proz. H_2O_2 Eisenoxalat 18° C. 2 Min.
Eisenoxalat 18° C. 60 Sek.

Fig. 6.

dem aus beiden Lösungen pro Zeiteinheit die gleiche Menge H_2O_2 verdampft.

11. Die beiden Linienzüge *A* und *B* zeigen noch eine Eigentümlichkeit, die wir nicht aufgeklärt haben. Man sieht nämlich, daß je zwei untereinander liegende Punkte von *A* und *B* sich im allgemeinen in der Weise entsprechen, daß sie für gleiche Exposition die gleiche Bewegung nach oben oder unten zeigen. Nun sind zwar je zwei solcher Platten gleichzeitig in der gleichen Schale entwickelt, aber es ist ausgeschlossen, daß etwa von Entwickelungsdauer und Zusammensetzung der Entwicklerlösung die angedeutete Eigentümlichkeit abhinge, denn diese Faktoren sind soweit konstant gehalten,

by Google

als das überhaupt erreichbar ist. Auch läßt sich an den beiden unteren Linienzügen, welche bei Eisenoxalatentwickelung verschiedener Dauer mit 3 proz. Lösung erhalten sind, dieselbe Eigenschaft verfolgen. Bemerkenswert ist ferner, daß der alkalische Entwickler für einen Teil des Verlaufes der Linien dort ein Ansteigen ergibt, wo der saure eine Abnahme zeigt und umgekehrt. Es läßt sich darüber nur sagen, daß diese Unterschiede wahrscheinlich von dem entgegengesetzten Verhalten beider Entwickler gegen H_2O_2 herrühren.

Chemische Betrachtungen.

12. Ob die durch H_2O_2 bewirkte Veränderung von Bromsilbergelatine ähnlicher Natur ist wie die durch Licht erzeugte, läßt sich zwar nicht endgültig entscheiden, aber es gibt verschiedene Momente, die dafür sprechen. Erwähnt ist schon das Auftreten der Solarisation. Wir haben ferner gefunden, daß auch die Einwirkung von Brom auf die exponierte Schicht den Eindruck unentwickelbar macht, ähnlich wie das latente Lichtbild durch Brom zerstört wird.

Die Art des chemischen Vorganges kann man sich etwa nach folgendem Schema verlaufend denken:

1. $4\,AgBr + H_2O_2 \rightarrow 2\,AgBr.Ag_2O + H_2O + Br_2$,

2. $2\,AgBr.Ag_2O + H_2O_2 \rightarrow 2\,AgBr.Ag_2\boxed{O + O} + H_2O$

$\rightarrow 2\,Ag_2Br + H_2O + O_2$.

Für die Bildung des Oxybromids berufen wir uns auf Meldola[1]), während andererseits die Umwandlung leicht reduzierbarer Metalloxyde durch Wasserstoffsuperoxyd in der Weise verläuft[2]), daß zunächst H_2O_2 in H_2O und aktiven Sauerstoff gespalten wird und daß letzterer mit dem Sauerstoffatom des Metalloxyds ein Molekül bildet.

Die Gleichungen sollen natürlich nur ein Bild davon geben, wie man sich den wahrscheinlichen Verlauf der Reaktion anschaulich machen kann.

---

1) R. Meldola, The Chemistry of Photography p. 56. London 1891.

2) H. Erdmann, Anorg. Chem. p. 141. 1900; auch V. v. Richter, Lehrb. d. anorgan. Chem. p. 110. 1902.

Digitized by Google

Zusammenfassung.

1. Sofern man geradlinige Ausbreitung und Durchgang durch Metalle als Beweis für einen Strahlungsvorgang ansehen will, kann aus unseren Versuchen auf eine Strahlung des Wasserstoffsuperoxyds nicht geschlossen werden.

2. Die photographischen Wirkungen von Wasserstoffsuperoxyd können nicht unmittelbar von Sauerstoffionen herrühren.

3. Die Reaktion zwischen Wasserstoffsuperoxyd und Bromsilbergelatine zeigt eine beträchtliche Abhängigkeit von der Temperatur. Diese große Temperaturempfindlichkeit bedingt die Erscheinungen der sogenannten Randwirkung und Rückabbildung. Bei konstanter und gleicher Temperatur von H_2O_2 und Bromsilber bleiben diese Erscheinungen aus.

4. Die photographische Wirkung wächst mit der Konzentration bis zu einem Maximum und nimmt dann wieder ab. Sie hängt ab von der in der Zeiteinheit verdampfenden Menge Wasserstoffsuperoxyd und ist, weil die Verdampfung aus einem Flüssigkeitsgemisch, $H_2O_2 + H_2O$, erfolgt, unter Umständen für 3 proz. Lösung größer als für 30 proz.

5. Bei gleicher Konzentration wächst die chemische Veränderung mit der Dauer der Einwirkung. Nach Erreichung eines Maximalwertes tritt eine solarisationsähnliche Umkehrung ein.

Hannover, Physik. Institut d. Kgl. Techn. Hochschule,
1. März 1905.

(Eingegangen 4. März 1905.)

Digitized by Google

5. *Die Energieisothermen des Wassers bei hohen Temperaturen;* *von C. Dieterici.*

1. In einer vor kurzem erschienenen Arbeit[1]) habe ich die Resultate meiner Beobachtungen über die Flüssigkeitswärme des Wassers mitgeteilt. Während dort nur die auf Temperaturen unter 100° C. sich beziehenden Beobachtungen diskutiert sind, sollen hier die bei höheren Temperaturen gemachten Beobachtungen zu der Berechnung der Energieisothermen des Wassers benutzt werden.

In jener Arbeit ist hervorgehoben, daß, da die untersuchte Substanz, das Wasser, in vollkommen geschlossenen Gefäßen erhitzt, also äußere Arbeit nicht geleistet wurde, tatsächlich die Energieänderung des Wassers im flüssigen Zustande unter dem Sättigungsdruck oder, wie ich sie auch bezeichnet habe, die „innere" spezifische Wärme des Wassers zur Wahrnehmung gelangt ist. Wir sind nun gewohnt, uns den Zustand einer Substanz in dem bekannten pv-Blatt durch die Druckisothermen und die die Sättigungszustände verbindende Grenzkurve oder Sättigungskurve darzustellen. Durch die ausgeführten Beobachtungen sind wir daher auch imstande, für jeden Punkt des inneren Astes der Grenzkurve den Energieüberschuß bei t^0 über dem Sättigungszustand bei 0° C., welcher hier als Nullniveau der Energie gewählt wird, in Kalorien gemessen durch $c_m . t$ anzugeben.[2]) Weiter ist aber bei t^0 C. der Energieüberschuß des gesättigten Dampfzustandes über dem des flüssigen Zustandes durch die innere Verdampfungswärme ϱ_t bestimmt und folglich ist auch durch

$$c_m . t + \varrho_t$$

1) C. Dieterici, Ann. d. Phys. **16.** p. 593—620. 1905.

2) Es ist hierdurch wohl deutlich, daß unter Energieüberschuß bez. abgekürzt ‚Energie' im Sinne der mechanischen Wärmetheorie die Wärmemenge gemeint ist, welche von außen dem System zugeführt werden muß, um die innere Arbeit zu leisten.

Digitized by Google

der Energieüberschuß des bei t^0 C. dampfförmigen Sättigungszustandes über dem gewählten Nullniveau gegeben.

Endlich ist durch die bekannte Gleichung der mechanischen Wärmetheorie

$$\left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_\vartheta = \vartheta \left(\frac{\partial p}{\partial \vartheta}\right)_v - p,$$

deren Integration zwischen den Sättigungszuständen ja auch den Ausdruck für die innere Verdampfungswärme liefert, ganz allgemein die Energieänderung mit dem Volumen bei konstanter Temperatur gegeben. Sind also für den ungesättigten Dampfzustand die bei jedem Volumen und Temperatur auftretenden Drucke bekannt, so ist es möglich, die Energieänderung, vom Sättigungszustand beginnend, auch im ungesättigten zu verfolgen und daher auch die Energieisothermen zu konstruieren.

Die Berechnung und Darstellung der Energieisothermen in einem Uv-Blatt ist außerordentlich lehrreich und kann in ihrer Bedeutung den Druckisothermen im pv-Blatt an die Seite gestellt werden, denn während die letzteren die bei einer Änderung des Systems geleistete äußere Arbeit abzulesen gestatten, geben die ersteren den auf innere Arbeit aufzuwendenden Wärmebedarf. Die Berechnung soll hier für die Temperaturen 160—260° C. ausgeführt werden, weil durch die Beobachtungen von W. Ramsay und S. Young[1]) über den Druck des überhitzten Wasserdampfes für dieses Temperaturintervall die nötigen Daten vorliegen. Die erreichbare Genauigkeit ist zwar keine vollständig befriedigende, sie genügt aber, um wenigstens die wichtigsten Eigenschaften der Energieisothermen hervortreten zu lassen.

2. Der Energieüberschuß des flüssigen Wassers unter dem Sättigungsdruck ist bis 300° C. durch meine Beobachtungen direkt auf etwa 0,2 Proz. genau gegeben. Bei der Berechnung der inneren Verdampfungswärme des Wassers treten aber sofort Unsicherheiten auf. Es ist nicht möglich, sie auf die bekannten kalorimetrischen Versuche Regnaults über die Verdampfungswärme des Wassers zu stützen, da diese nur bis

1) W. Ramsay u. S. Young, Phil. Transact. London A. p. 107 bis 130. 1892.

Digitized by Google

195° C. gehen und gerade bei Temperaturen über 200° C. bei Wasser vollständig andere Verhältnisse eintreten.

Daher habe ich die Berechnung mit den bekannten Gleichungen für die Verdampfungswärme

$$r = \vartheta \cdot \frac{d p_s}{d \vartheta} (v_2 - v_1)$$

und die äußere Arbeit

$$A = p_s (v_2 - v_1)$$

ausgeführt, und dabei neben den von Battelli[1]) und Ramsay und Young bei hohen Temperaturen ausgeführten Beobachtungen über das spezifische Volumen des gesättigten Dampfes v_2 bez. der Flüssigkeit v_1 noch zwei Gesichtspunkte herangezogen.

Wie ich in einer kürzlich erschienenen Notiz[2]) nachgewiesen, zeigt bei Wasser zwischen 150° C. und der kritischen Temperatur 365° C. das Verhältnis $A : r$ oder der Nutzeffekt des isothermen Verdampfungsvorganges eine besonders einfache Abhängigkeit von der (absoluten) Temperatur; denn es ergab sich

$$\frac{r}{A} = \frac{\vartheta}{p_s} \cdot \frac{d p_s}{d \vartheta} = \frac{7{,}4\, \vartheta_\varkappa}{\vartheta}.$$

Hierdurch ist zunächst das Verhältnis $r : A$ so genau bestimmt, wie es die Dampfdruckbeobachtungen überhaupt nur zulassen. Gelingt es nun weiter, für eine der beiden Größen noch eine Abhängigkeit von ϑ zu finden, so sind beide, und also auch ihre Differenz, die innere Verdampfungswärme ϱ, bestimmt.

Ferner habe ich in einer früheren Arbeit[3]) darauf aufmerksam gemacht, daß die äußere Arbeit A bei niederen Temperaturen mit dieser wächst, bei hohen aber abnimmt, um bei der kritischen Temperatur dem Werte Null zuzustreben. Bei einer gewissen Temperatur ϑ_m hat also $A = p_s (v_2 - v_1)$ ein Maximum und dieses fand sich bei verschiedenen Substanzen nahezu gleich, bestimmt durch

$$\frac{\vartheta_\varkappa}{\vartheta_m} = 1{,}3\,,$$

1) Vgl. A. Battelli, Winkelmanns Handbuch II, 2. p. 769. 1896.
2) C. Dieterici, Ann. d. Phys. **15**. p. 860—864. 1904.
3) C. Dieterici, Ann. d. Phys. **6**. p. 861—869. 1901.

Digitized by Google

oder bei der reduzierten Temperatur

$$\tau_m = \frac{\vartheta_m}{\vartheta_\infty} = 0{,}77\,.$$

Auch bei Wasser bewahrheitet sich diese Bemerkung, denn für Wasser ist das spezifische Volumen des gesättigten Dampfes v_2, des Dampfes beobachtet von Battelli[1]):

t	v_2
182,9	187,6 ccm
202,2	125,4
231,4	72,41

und Ramsay und Young geben folgende zwei Zahlenreihen an, die eine als beobachtet, die zweite als durch Ausgleich wieder berechnet:

t	v_2 beob.	v_2 ber.
230	73,00 ccm	73,06
240	60,65 „	61,28
250	50,80 „	51,43
260	42,40 „	43,19
270	37,20 „	36,15

Eine graphische Darstellung dieser Zahlen läßt die in folgender Tabelle I benutzten Werte für v_2 ablesen, die von Ramsay und Young beobachteten Flüssigkeitsvolumen sind unter v_1 angeführt und unter p_s der Dampfdruck. Damit sind dann unter A die äußeren Arbeiten in Kalorien berechnet, wobei das mechanische Wärmeäquivalent gleich 427,4 Gramm-Meter gesetzt ist.

Wenn ja natürlich eine Kurvendarstellung der Werte für v_2 die Einzelwerte nicht auf Bruchteile eines Prozentes genau geben kann, so zeigt doch die Berechnung und eine graphische Darstellung der äußeren Arbeiten, daß diese Größe zwischen

1) A. Batelli, l. c.

Digitized by Google

Tabelle I.

t	v_2 ccm	v_1 ccm	p_s mm Hg	A Kal.
180	197,5	1,1260	7435	46,45
190	161,0	1,1407	9315	47,37
200	130,5	1,1566	11550	47,52
210	106,0	1,1733	14210	47,39
220	87,5	1,1914	17315	47,53
230	72,7	1,2112	20945	47,62
240	60,4	1,2320	25155	47,33
250	50,5	1,2533	29985	46,95
260	42,5	1,2755	35520	46,59
270	36,0	1,2985	41810	46,08

200 und 230° C. etwa bei $t = 220°$ C. ein Maximum haben muß. Bei Annahme von $t_m = 220$ wird aber

$$\frac{\vartheta_\varkappa}{\vartheta_m} = \frac{638}{493} = 1{,}294,$$

oder fast genau gleich dem bei anderen Stoffen gefundenen Werte.

Die vorstehende Arbeitsberechnung lehrt also, daß, wenn man nach einer empirischen Formel für die Verdampfungswärme des Wassers in diesem Temperaturintervall sucht, nur eine solche Anwendung finden kann, welche mit Hilfe der Beziehung

$$\frac{r}{A} = \frac{7{,}4\,\vartheta_\varkappa}{\vartheta}$$

bei annähernd $\vartheta = 493$ ein Maximum für A mit dem angenäherten Werte $A = 47{,}5$ Kal. berechnen läßt.

Bei dieser Temperatur ist, wie sich aus

$$\frac{dA}{d\vartheta} = \frac{1}{7{,}4\,\vartheta_\varkappa}\frac{d}{d\vartheta}(r \cdot \vartheta) = 0$$

sofort ergibt,

$$\frac{dr}{d\vartheta} = \frac{d(\varrho + A)}{d\vartheta} = \frac{d\varrho}{d\vartheta} = -\frac{r}{\vartheta}.$$

Die bekannte Regnaultsche Formel für die Verdampfungswärme des Wassers genügt dieser Bedingung nicht; ebenso-

Digitized by Google

wenig Hrn. Winkelmanns[1]) Berechnung der Regnaultschen Versuche. Dagegen kann man durch

$$r = 594{,}8 - 0{,}559 \,.\, t - 0{,}000002234\, t^3$$

die Regnaultsche Formel so erweitern, daß sie sowohl meine bei 0° C. früher ausgeführte Bestimmung[2]) der Verdampfungswärme wiedergibt, zwischen 100 und 200° C. die Regnaultschen Beobachtungen darstellt, in der Nähe von 220° ein Arbeitsmaximum berechnen läßt und auch mit den Beobachtungen von Ramsay und Young in guter Übereinstimmung ist. Diese Formel habe ich bei einer für technische Zwecke bestimmten Publikation benutzt.[3])

Ihr Mangel liegt darin, daß sie nicht für $t = t_\varkappa$ auf den Wert $r_\varkappa = 0$ führt, und daher habe ich nach einer weiteren Darstellung der Abhängigkeit der Verdampfungswärme von der Temperatur gesucht.

Den Ausgangspunkt bildete Hrn. Thiesens Gleichung[4]

$$r = a \,.\, \sqrt[3]{\vartheta_\varkappa - \vartheta}\,,$$

für welche zwar eine theoretische Begründung fehlt, welche aber mit der Gleichung

$$\frac{dr}{d\vartheta} = -\frac{r}{\vartheta}$$

sofort die Temperatur des Arbeitsmaximums bei

$$\vartheta_m = \tfrac{3}{4}\,\vartheta_\varkappa,$$

oder bei der reduzierten Temperatur

$$\tau_m = \frac{\vartheta_m}{\vartheta_\varkappa} = 0{,}75$$

berechnen läßt, d. h. für Wasser bei $t_m = 205{,}5°$ C.

1) A. Winkelmann, Wied. Ann. 9. p. 208—239. 1880.

2) C. Dieterici, Wied. Ann. 37. p. 494—508. 1889. Der unter Zugrundelegung der von Schuller und Wartha für das Eiskalorimeter 15,44 mg Hg für die mittlere Kalorie erhaltene Wert war 596,80; er ist hier auf die von mir neu bestimmte Zahl 15,491 mm Hg umgerechnet.

3) C. Dieterici, Zeitschr. d. Vereins Deutscher Ingenieure 49. p. 362—367. 1905.

4) M. Thiesen, Verhandl. d. physik. Gesellsch. zu Berlin 16. p. 80 bis 82. 1897.

Digitized by Google

Die Arbeitsberechnung der Tab. I verlangt zwar das Arbeitsmaximum bei 220° C. oder der reduzierten Temperatur $\tau = 0{,}77$, aber die Tatsache, daß die Thiesensche Formel einen naheliegenden Wert für diese Temperatur ergibt, ist beachtenswert. Und in der Tat genügt es, in die Thiesensche Formel die innere Verdampfungswärme ϱ statt der totalen r einzuführen, also

$$\varrho = a \,.\, \sqrt[3]{\vartheta_\varkappa - \vartheta} = a \sqrt[3]{\vartheta_\varkappa} \,.\, \sqrt[3]{1 - \tau}$$

zu setzen, um mit Hilfe der Bedingung für das Arbeitsmaximum die reduzierte Temperatur dieses bei

$$\tau_m = \frac{\vartheta_m}{\vartheta_\varkappa} = 0{,}77$$

berechnen zu lassen, d. h. so, wie es die Tab. I verlangte. Die Konstante a ist durch die Maximumsbedingung nicht bestimmt, sie kann aber durch eine Annahme über die Größe der äußeren Arbeit bei ϑ_m bestimmt werden, und da diese nach der Tab. I den angenäherten Wert $A = 47{,}50$ Kal. haben muß, so erhält man für Wasser

$$\varrho = [77{,}54 \,.\, \sqrt[3]{\vartheta_\varkappa - \vartheta}] \text{ Kal.},$$

oder auch

$$\varrho = 667{,}53 \,.\, \sqrt[3]{1 - \tau} \text{ Kal.}$$

Mit dieser Formel ist in der folgenden Tabelle zunächst ϱ, die innnere Verdampfungswärme, dann durch

$$\frac{\varrho}{A} = \frac{7{,}4 \,.\, \vartheta_\varkappa}{\vartheta} - 1$$

die äußere Arbeit A, und durch die Summe auch r, die totale Verdampfungswärme, berechnet; dann folgt der Dampfdruck und die den angegebenen Werten von A entsprechenden Sättigungsvolumen.

Unter U_1 ist dann der nach meinen Beobachtungen durch $c_m \,.\, t$ gegebene Energieüberschuß des flüssigen Wassers bei t^0 C. über 0° C., und durch Addition von ϱ unter U_2 der Energieüberschuß des gesättigten Dampfes angeführt.

Digitized by Google

Tabelle II.

	ϱ Kal.	A Kal.	r Kal.	p_s mm Hg	v_1 ccm	v_2 ccm	U_1 Kal.	U_2 Kal.
150	464,5	45,71	510,2	3550	1,09	405,9	150,9	615,4
160	457,2	46,16	503,4	4596	1,10	316,8	161,2	618,4
170	449,7	46,56	496,2	5875	1,11	250,2	171,6	621,3
180	441,8	46,89	488,7	7435	1,13	199,3	182,0	623,8
190	433,7	47,16	480,9	9315	1,14	160,3	192,5	626,2
200	425,3	47,35	472,6	11550	1,16	130,1	203,1	628,4
210	416,5	47,47	464,0	14210	1,17	106,2	213,8	630,3
220	407,4	47,50	454,9	17315	1,19	87,43	224,5	631,9
230	397,8	47,43	445,2	20945	1,21	72,40	235,3	633,1
240	387,7	47,26	435,0	25153	1,23	60,30	246,1	633,8
250	377,1	46,97	424,0	29985	1,25	50,50	257,2	634,3
260	365,8	46,56	412,4	35520	1,27	42,48	268,2	634,0
270	353,8	45,98	399,8	41810	1,30	35,87	279,4	633,2
280	340,9	45,23	386,1	48950	(1,32)	30,37	290,6	631,5
290	327,0	44,27	371,3	56930	(1,35)	25,80	301,9	628,9
300	311,8	43,06	354,9	65900	(1,38)	21,92	313,5	625,3

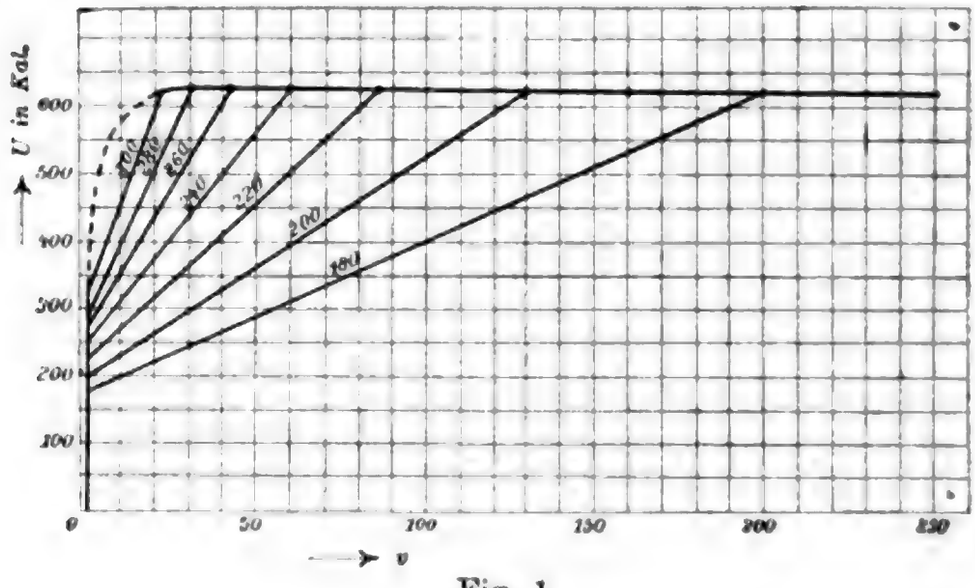


Fig. 1.

Konstruiert man, wie es in Fig. 1 geschehen ist, den Zahlen dieser Tabelle entsprechend die Energiekurve der Sättigungszustände des Wassers in einem Uv-Blatt, so sieht man, daß die Energiegrenzkurve zuerst fast senkrecht aufsteigt. In dem Gebiet zwischen $v_s = 1{,}4$ und $v_s = 22$ ccm muß dann eine

Digitized by Google

scharfe Krümmung eintreten, welche, weil die nötigen experimentellen Daten fehlen, in der Figur punktiert gezeichnet ist. Bei etwa $v_s = 50$ ccm oder der Sättigungstemperatur $t = 250^0$ C. hat die Energiegrenzkurve ein Maximum, dem eine langsame Abnahme bei wachsendem v folgt. Die Energiekurve der Grenzzustände hat also eine vollkommen andere Gestalt als die Druckkurve der Grenzzustände. Denn während letztere ihr Maximum im kritischen Volumen hat, welches bei Wasser wohl bei $v = 4$ ccm zu suchen ist[1]), hat die Energiekurve ihr Maximum bei einem viel größeren Volumen, bei $v = 50$ ccm, welches dadurch bestimmt ist, daß bei der diesem Sättigungsvolumen entsprechenden Temperatur die Zunahme der Flüssigkeitswärme gleich ist der Abnahme der inneren Verdampfungswärme.

Die geraden geneigten Linien, welche bei gegebener Temperatur die Sättigungsvolumina verbinden, entsprechen den horizontalen Linien konstanten Dampfdruckes im pv-Blatt. Sie geben im Energiediagramm den Energiesprung bei der Verdampfung oder die innere Verdampfungswärme, und sind die Durchschnitte der Energieisothermen durch die Sättigungsfläche der Energie im Zweiphasenzustand. Die kritische Energieisotherme muß, weil ja $v_2 = v_1 = v_k$ wird, die Sättigungskurve im Punkte $v = v_k$, also für Wasser etwa bei $v = 4$ ccm tangieren.

3. Es handelt sich nun darum, die Energieisothermen in das Gebiet der Überhitzung zu verfolgen. Hierzu dient die bekannte Gleichung der mechanischen Wärmetheorie

$$\left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_\vartheta = \vartheta \cdot \left(\frac{\partial p}{\partial \vartheta}\right)_v - p.$$

Von W. Ramsay und S. Young sind im Temperaturintervall 140—270° C. die Drucke beobachtet, welche der Wasserdampf vom Sättigungsvolumen beginnend bis zum größten beobachteten Volumen $v = 650$ ccm ausübt, und tabellarisch zusammengestellt, so daß man sowohl die Drucke wie auch durch Differenzenbildung den Spannungskoeffizienten $(\partial p/\partial \vartheta)_v$ bei jedem Volumen entnehmen kann.

---

1) C. Dieterici, Ann. d. Phys. 15. p. 864. 1904.

Digitized by Google

Eine erste Annäherung gewinnt man durch die Bemerkung von Ramsay und Young, daß ebenso, wie sie es bei anderen Stoffen fanden, bei $v =$ konst. der Spannungskoeffizient $(\partial p/\partial \vartheta)_v$ nahezu unabhängig von der Temperatur ist; also bei $v = c$ gesetzt werden kann:

$$p = b \,.\, \vartheta - a\,,$$

$$\vartheta \frac{\partial p}{\partial \vartheta} - p = a\,,$$

worin a und b Volumenfunktionen sind, welche aus den Beobachtungen abgeleitet werden können. Die Integration über a gibt dann durch

$$d\,U = \int_v^{v'} a \,.\, d\,v$$

den Energiezuwachs, welcher zwischen dem Volumen v und v' bei konstanter Temperatur liegt.

Diese Darstellung ist eine Annäherung, welche zulässig ist, wenn der Dampf stark überhitzt ist, aber nicht mehr zulässig, wie Ramsay und Young ausdrücklich betonen, wenn die Temperatur so niedrig ist, daß bei dem betrachteten Volumen der Sättigungszustand nahe ist. Eine graphische Darstellung der Spannungskoeffizienten in der Nähe der Sättigung gestattet dann auch hier, diese Größe annähernd zu bestimmen, und in dieser Weise habe ich in einer vorläufigen Mitteilung und in einer für technische Zwecke bestimmten die Energiekurven berechnet.

Indessen habe ich mich inzwischen überzeugt, daß man die Berechnung noch etwas strenger ausführen kann. Bildet man nämlich mit den Beobachtungen von Ramsay und Young die Produkte $p\,v$, so finden sie sich größer als $R\,\vartheta$, wenn v und ϑ groß sind; oder der Wasserdampf ist in diesem Zustand ein Gas „plus que parfait“. Das verschwindet aber, wenn man als Zustandsgleichung der inkohärenten Gase

$$p\,(v - b) = R\,\vartheta$$

ansetzt, also die van der Waalssche Volumenkorrektion berücksichtigt und als Näherungswert $b = \frac{1}{2}\,v_\varkappa = 2$ ccm für Wasser annimmt. In der folgenden Tabelle sind nach den Beobachtungen von Ramsay und Young die Produkte $p\,.\,(v - b)$ in

Digitized by Google

Kalorien berechnet, welche zu dem in der ersten Kolumne angegebenen Volumen gehören, am Kopf jeder Kolumne steht der Wert $R\vartheta$, worin

$$R = \frac{84500}{18} \cdot \frac{1}{42740} \frac{\text{Kal.}}{^\circ\text{C.}} = 0{,}10984 \frac{\text{Kal.}}{^\circ\text{C.}}$$

gesetzt ist.

Tabelle III.

$R\vartheta$ =	47,56	49,76	51,96	54,15	56,35	58,55 Kal.
v	$t = 160$	180	200	220	240	260° C.
650 ccm	46,38	48,85	51,24	53,60	56,07	58,44
600	46,14	48,55	51,08	53,46	56,40	58,40
550	46,02	48,38	50,99	53,51	56,06	58,40
500	45,88	48,24	50,85	53,46	56,02	58,38
450	45,67	48,82	50,80	53,31	55,86	58,35
400	45,64	48,13	50,66	53,25	55,74	58,27
350	45,24	47,88	50,49	52,92	55,58	58,24
316,8	46,02 [1]	—	—	—	—	—
300		47,76	50,38	53,03	55,60	58,08
250		47,49	50,18	52,86	55,47	58,08
200		46,11	49,75	52,44	55,00	57,71
199,3		46,66 [1]	—	—	—	—
175			49,49	51,89	54,49	57,10
150			48,18	51,10	53,52	56,18
130,1			47,06	—	—	—
125				51,00	52,79	55,38
100				48,82	51,59	53,92
90				47,70	50,90	53,21
87,4				47,04	—	—
80					50,00	52,25
70					48,61	51,37
60,3					46,65	—
60						49,91
50						47,52
45						45,99
42,5						45,76

1) Daß diese zwei Zahlen etwas zu groß sind, liegt vermutlich daran, daß die Sättigungsvolumina bei niederen Temperaturen durch die empirische Formel für ϱ etwas zu groß bestimmt sind.

Digitized by Google

Übersieht man die Isotherme 260°, so ist ersichtlich, daß bei $v > 400$ ccm die Differenz zwischen $R\vartheta$ und $p(v-b)$ verschwindend klein ist, so daß man sagen darf, daß bei dieser Verdünnung und dieser Temperatur der Wasserdampf sehr nahe dem Gaszustande ist. Hält man dasselbe Volumen fest, geht aber zu niedrigeren Temperaturen über, so zeigt sich, daß die Differenz $R\vartheta - p(b-v)$ in dem Maße als die Temperatur sinkt, größer wird. Man kann also durchaus nicht, wie es die van der Waalsche Zustandsgleichung tut, die Differenz als von der Temperatur unabhängig ansehen und kann daher auch nicht, wie es die erste annähernde Darstellung der Beobachtungen von Ramsay und Young tut, den Spannungskoeffizient $(\partial p/\partial \vartheta)_v$ als von der Temperatur unabhängig ansehen, sondern muß dem bei dieser Art der Berechnung hervorgetretenen Resultate, welches die Beobachtungen von Ramsay und Young enthalten, Rechnung tragen.

Ich habe daher die Differenzen $R\vartheta - p(v-b)$ für alle Beobachtungen von Ramsay u. Young gebildet, diese Abweichung von den Gasgesetzen graphisch dargestellt und durch glatte Kurvenziehung ausgeglichen. Die so ausgeglichenen Abweichungen δ lassen dann durch $R\vartheta - \delta/v-b$ den korrigierten Druck p berechnen, welcher von dem unmittelbar beobachteten nur außerordentlich wenig — stets innerhalb der Beobachtungsfehler — abweicht, und dann ist durch Differenzenbildung $(\partial p/\partial \vartheta)_v$ gebildet.

Die Tab. IV, p. 919, gibt die korrigierten Werte von p in mm Hg und die daraus abgeleiteten Werte von $(\partial p/\partial \vartheta)_v$ in mm Hg/°C. Hinzugefügt ist noch der „theoretische" Wert des Spannungskoeffizienten, berechnet durch $R/v-b$, worin $b = 2$ ccm angenommen ist.

Die Spannungskoeffizienten $(\partial p/\partial \vartheta)_v$ sind nach dieser Tabelle in jeder Isochore — in den Horizontalreihen der Tabelle — nicht mehr vollständig gleich, sondern nehmen stets mit steigender Temperatur ab und nähern sich demjenigen der idealen Gase, und dazu zwingt die Berechnung der Tab. III. Die erste Annäherung nahm statt der veränderlichen Spannungskoeffizienten den Mittelwert als konstant an. Mit Hilfe der Zahlen dieser Tabelle bietet es nun keine Schwierigkeit mehr

$$\left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_\vartheta = \vartheta \cdot \left(\frac{\partial p}{\partial \vartheta}\right)_v - p$$

Digitized by Google

Tabelle IV.

v	$t = 160$		180		200		220		240		260°		$\frac{R}{v-b}$
	p	$\left(\frac{\partial p}{\partial \vartheta}\right)_v$	p	$\left(\frac{\partial p}{\partial \vartheta}\right)_v$	p	$\left(\frac{\partial p}{\partial \vartheta}\right)_v$	p	$\left(\frac{\partial p}{\partial \vartheta}\right)_v$	p	$\left(\frac{\partial p}{\partial \vartheta}\right)_v$	p	$\left(\frac{\partial p}{\partial \vartheta}\right)_v$	
650 ccm	2249	6,10	2370	5,95	2488	5,85	2604	5,80	2721	5,75	2835	5,70	5,33
600	2428	6,70	2559	6,50	2688	6,45	2815	6,40	2943	6,35	3070	6,80	5,78
550	2640	7,25	2782	7,15	2924	7,10	3066	7,05	3208	7,00	3348	6,95	6,30
500	2895	8,10	3053	7,90	3210	7,85	3366	7,80	3523	7,75	3679	7,70	6,93
450	3205	9,30	3388	9,00	3565	8,90	3741	8,80	3916	8,65	4086	8,50	7,71
400	3597	10,60	3802	10,15	4003	10,00	4202	9,90	4400	9,85	4596	9,80	8,68
350	4084	13,00	4332	11,85	4566	11,55	4785	11,45	5021	11,35	5249	11,25	9,92
300			5040	14,00	5318	13,65	5592	13,40	5858	13,15	6117	13,00	11,59
250			6021	17,10	6359	16,60	6693	16,25	7016	15,90	7329	15,65	13,92
200			7308	25,00	7854	21,85	8288	21,40	8715	21,00	9134	20,70	17,44
175					8881	26,00	9393	25,10	9887	24,4	10370	23,8	19,96
150					10230	31,80	10842	29,10	11413	27,5	11969	27,0	23,33
125							12838	35,00	13513	33,6	14181	33,2	28,07
100							15673	45,30	16518	43,0	17357	41,2	35,24
90							16960	52,0	18152	48,0	19128	45,3	39,23
80									20230	55,8	21282	51,8	44,27
70									22470	65,0	23811	60,8	50,78
60									25160	76,0	27037	71,6	59,53
50											31007	99,5	71,94
45											33650	114,0	80,30

Digitized by Google

für jeden Wert von ϑ und v zu berechnen und die Integration über v auszuführen, welche dann die Energieänderung in jeder Energieisotherme ergibt. Das Resultat der Berechnung ist in folgender Tab. V enthalten, in welcher $[U]_v^{650}$, d. h. die Energieänderung, welche zwischen dem Volumen v und dem größesten (650 ccm) liegt, in Kalorien berechnet, angegeben ist.

Tabelle V.

$[U]_v^{650}$.

	160	180	200	220	240	260
650	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
600	0,688	0,566	0,513	0,473	0,433	0,390
550	1,462	1,240	1,148	1,069	0,989	0,902
500	2,347	2,023	1,893	1,779	1,654	1,523
450	3,487	2,990	2,806	2,638	2,406	2,215
400	4,928	4,172	3,898	3,656	3,339	3,067
350	6,940	5,629	5,192	4,881	4,494	4,158
316,8	8,610	—	—	—	—	—
300		7,488	6,813	6,384	5,838	5,398
250		9,896	9,022	8,250	7,452	6,847
200		14,464	12,158	11,095	9,682	9,161
199,3		14,62	—	—	—	—
175			14,503	13,178	11,562	10,837
150			17,774	15,759	13,680	12,720
130,1			20,985	—	—	—
125				18,910	16,232	15,080
100				23,316	19,920	18,305
90				25,756	21,830	19,832
87,4				26,476	—	—
80					24,190	21,634
70					27,25	24,01
60,3					31,10	—
60						27,14
50						32,41
45						36,32
42,3						38,71

Die Berechnung in dieser Tabelle ist genauer ausgeführt, als es für die weitere Benutzung nötig ist, aus dem Grunde,

Digitized by Google

weil ja die Zahlen sich aus den Summen der Einzelintegrale zwischen je zwei aufeinander folgenden Volumenwerten zusammensetzen und sich daher auch alle Einzelfehler summieren.

Überblickt man die Zahlen je einer Isotherme, so sieht man, daß z. B. die unterste Isotherme $t = 160^\circ$ C. vom Volumen 400 bis 650 eine Energieänderung erleidet, welche größer ist als die der obersten Energieisotherme bei $t = 260^\circ$ C. Die Energieisothermen des Dampfes laufen also auch bei größerer Entfernung vom Sättigungszustand nicht streng parallel, wie es die erste Annäherung infolge der Annahme eines mittleren von der Temperatur unabhängigen Spannungskoeffizienten ergab, sondern die oberen Isothermen sind dem idealen Gaszustand näher als die unteren.

Die Gesamtenergieänderung vom Sättigungszustand bis zur größesten beobachteten Verdünnung ist naturgemäß bei den oberen Isothermen erheblich größer, als bei den unteren.

Setzt man die Zahlen dieser Tabelle in umgekehrter Reihenfolge mit denjenigen der Tab. II zusammen, so erhält man die folgende Tab. VI, welche den Überschuß der Energie bei t und v der Gewichtseinheit Wassers über dem Energiezustand der flüssigen Substanz bei 0° C. in Kalorien verzeichnet.

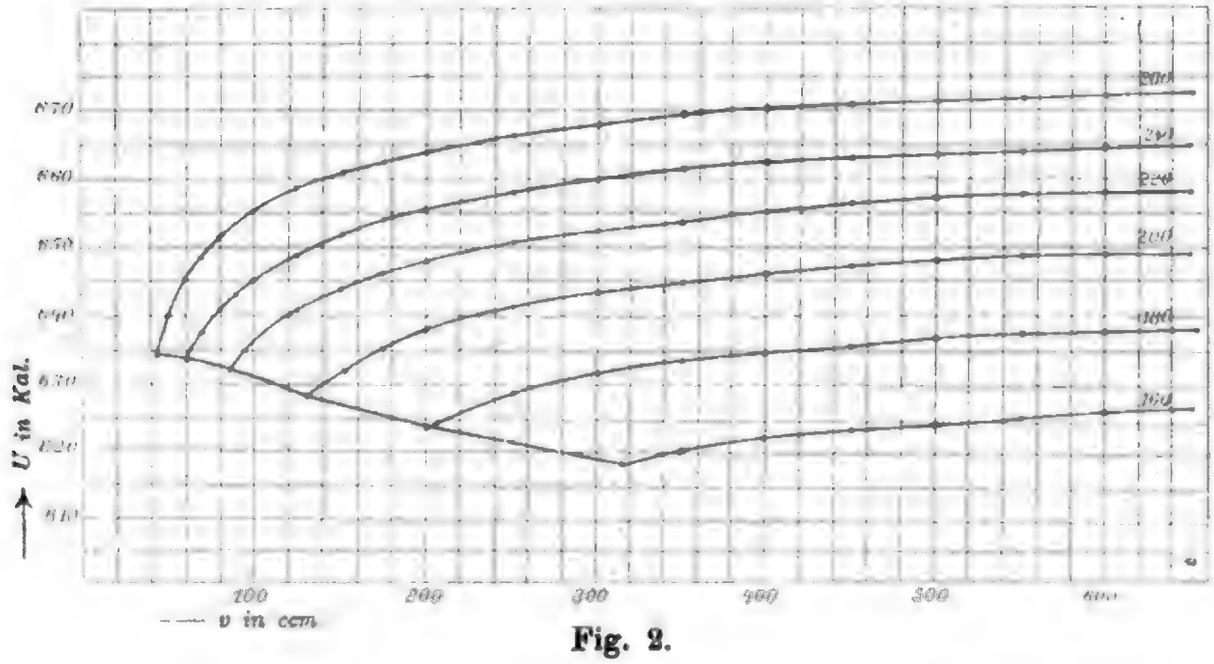


Fig. 2.

Nach den Zahlen der Tab. VI sind im U, v-Diagramm der Fig. 2 die Energieisothermen des Wasserdampfes dargestellt.

Digitized by Google

Tabelle VI.

v	160	180	200	220	240	260
1,10ccm	161,2	—	—	—	—	—
1,13	—	182,0	—	—	—	—
1,16	—	—	203,1	—	—	—
1,19	—	—	—	224,5	—	—
1,23	—	—	—	—	246,1	—
1,27	—	—	—	—	—	268,2
42,3				—	—	634,0
45				—	—	636,4
50				—	—	640,3
60				—	—	645,6
60,3				—	633,8	—
70				—	637,6	648,7
80				—	640,7	651,1
87,4				631,9	—	—
90				632,6	643,1	652,9
100				635,1	645,0	654,4
125				639,5	648,7	657,6
130,1			628,4	—	—	—
150			631,6	642,6	651,2	660,0
175			634,9	645,2	653,3	661,9
199,3		623,8	—	—	—	—
200		624,0	637,2	647,3	655,2	663,6
250		628,5	640,4	650,1	657,5	665,9
300		630,9	642,6	652,0	659,1	667,3
316,8	618,4	—	—	—	—	—
350	620,1	632,8	644,2	653,5	660,4	668,6
400	622,1	634,3	645,5	654,7	661,6	669,7
450	623,5	635,4	646,6	655,7	662,5	670,5
500	624,6	636,4	647,5	656,6	663,2	671,2
550	625,6	637,2	648,2	657,3	663,9	671,8
600	626,3	637,9	648,9	657,9	664,5	672,3
650	627,0	638,4	649,4	658,4	664,9	672,7

4. Die hier berechneten und dargestellten Energieisothermen können natürlich nicht auf Bruchteile eines Prozentes genau sein, denn wie hervorgehoben, liegt schon in dem Energiesprunge zwischen den Sättigungszuständen, der inneren Verdampfungswärme, eine gewisse Unsicherheit und ferner ist ja

Digitized by Google

auch die Bildung des Spannungskoeffizienten im überhitzten Dampfe und damit die Bildung von $(\partial U/\partial v)_\vartheta$ nicht so sicher, daß nicht Einzelfehler, welche einige Prozente des Betrages ausmachen, vorkommen können. Da alle Einzelfehler sich summieren, so kann man naturgemäß nicht eine vollständige quantitative Exaktheit der Zahlen erwarten.

Eine Kontrollrechnung zeigt aber, daß die Unsicherheit doch nicht sehr groß sein kann. Für 0° C. habe ich früher die Verdampfungswärme r des Wassers bestimmt zu $r = 594{,}4$ Kal. und diese Zahl ist auf 0,1 Proz. genau. Zieht man von ihr die äußere Arbeit $p_s(v_2 - v_1)$ ab, welche bei 0° C. mit voller Sicherheit durch $R\vartheta_0 = 29{,}99$ Kal. gegeben ist, so erhält man durch $r - R\vartheta_0 = \varrho_0 = 564{,}4$ Kal. den Energiesprung zwischen flüssigem Wasser und dem bei 0° C. gesättigten Dampf vom Sättigungsvolumen 210000 ccm. Denkt man sich diesen Dampf um 160° C. erwärmt bei konstantem Volumen, so muß

$$\varrho_0 + c_v . 160$$

den Endwert ergeben, dem die Energieisotherme 160° C. auf dem in Tab. VI eingeschlagenen Rechnungsweg zustrebt. Nun ist nach der kinetischen Gastheorie

$$c_v = {}^3/_2 R(1+\gamma) \quad \text{und} \quad \gamma = \frac{2}{3(\varkappa - 1)} - 1.$$

Nach de Lucchi ist aber für Wasserdampf:

$$\varkappa = \frac{c_p}{c_v} = 1{,}277,$$

und folglich

$$c_v = 0{,}397.$$

Damit wird

$$\varrho_0 + c_v . 160 = 564{,}4 + 63{,}5 = 627{,}9 \text{ Kal.}$$

Die Tab. VI läßt bei $v = 650$ ccm den Energiewert 627,0 ablesen; der Endwert, dem die U-Isotherme bei 160° zustrebt, ist wohl etwa auf 629 Kal. anzunehmen, d. h. so nahezu gleich dem soeben berechneten, daß man auf eine immerhin beträchtliche Zuverlässigkeit der eingeschlagenen Berechnung schließen muß.

Ein Blick auf die Gestalt der U-Isothermen zeigt, daß sie alle das charakteristische Merkmal haben, daß sie von der Energiekurve der Sättigungszustände mit einer Neigung

Digitized by Google

herausspringen, die um so größer ist, je höher die Temperatur liegt, und daß sie dann unter Abnahme der Neigung allmählich in die Horizontale $U =$ konst. übergehen, also das Eintreten des Gaszustandes anzeigen.

Geht man umgekehrt vom Gaszustand, der, soweit die Beobachtungen reichen, zwar annähernd, aber noch nicht vollkommen erreicht ist, aus, so kann man das Verhalten der U-Isothermen auch so charakterisieren, daß in dem Maße, als man sich dem Sättigungszustand nähert, die Energie des Dampfes abnimmt und die Isothermen kontinuierlich in den Energiesprung der Kondensation überleiten.

Aus diesem Verhalten ergeben sich zwei wichtige Folgerungen für c_v, die spezifische Wärme des Dampfes bei konstantem Volumen. Diese Größe ist ja sofort aus dem U-Diagramm ablesbar, indem man die Energiedifferenz bei konstantem Volumen zwischen je zwei aufeinander folgenden Isothermen bildet und sie durch die Temperaturdifferenz dividiert. Tut man das bei einem großen Volumen, etwa $v > 400$ ccm, so sieht man, daß, da je zwei aufeinander folgende Isothermen nahezu parallel laufen, c_v nahezu unabhängig von v ist.

Geht man aber zu kleinerem v über und nähert man sich dem Sättigungszustand der unteren Isotherme, so wächst die Energiedifferenz, also auch c_v, weil sich die untere Isotherme zu ihrem Sättigungspunkte hin stärker senkt als die obere, welche ihrem Sättigungspunkte noch fern ist.

Daraus folgt: bei festgehaltener Temperaturdifferenz ist c_v bei großer Verdünnung annähernd konstant; wächst aber mit zunehmender Dichte und erreicht ein Maximum im Sättigungszustand.

Diese erste Folgerung ist schon von verschiedenen Forschern wahrscheinlich gemacht, so insbesondere von M. Reinganum[1]), der die bekannte Formel der Thermodynamik

$$\frac{d c_v}{d v} = \frac{\partial}{\partial v}\left(\frac{\partial U}{\partial \vartheta}\right)_v = \frac{\partial}{\partial \vartheta} \cdot \left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_\vartheta = \vartheta \cdot \frac{\partial^2 p}{d \vartheta^2}$$

auf die von S. Young an Isopentan gemachten Beobachtungen anwendete. Da aus diesen Beobachtungen folgte, daß $(\partial p / \partial \vartheta)_v$ mit der Überhitzung abnimmt, wenn $v > v_\varkappa$ ist, so folgt für

1) M. Reinganum, Inaug.-Dissertation. Göttingen 1903.

Digitized by Google

die kritische Isotherme, daß c_v von $v = v_x$, beginnend mit wachsender Verdünnung, abnimmt. Es ist also dort wenigstens angenähert der Verlauf von c_v für die kritische Isotherme berechnet.

Den vollkommenen Verlauf der U-Isothermen konnte Hr. Reinganum nicht erhalten, weil ihm damals die Kenntnis der Flüssigkeitswärme mangelte.

Die hier gegebene Konstruktion der Energieisothermen des Wassers läßt als Ursache der Erscheinung, daß c_v bei konstanter Temperatur mit Verringerung des Volumens zunimmt, die Krümmung der U-Isothermen zum Sättigungspunkt hin erkennen, oder die Tatsache, daß die Kondensation sich schon im Dampf vorbereitet.[1])

Eine zweite Folgerung, welche derselben Ursache zuzuschreiben ist, gewinnt man, wenn man die Energiedifferenzen bei festgehaltenem Volumen zwischen je zwei aufeinander folgenden U-Isothermen bildet. Dann ist aus dem Diagramm sofort ersichtlich, daß c_v bei festgehaltenem Volumen mit der Überhitzung abnimmt, weil je höher diese steigt, die U-Isothermen immer näher aneinander rücken.

Daher ist also c_v des Wasserdampfes Volumen und Temperaturfunktion derart, daß es bei festgehaltenem ϑ mit v abnimmt, und bei konstant erhaltenem v mit ϑ abnimmt. Oder es sind die beiden zweiten Differentialquotienten

$$\frac{\partial}{\partial v}\left(\frac{\partial U}{\partial \vartheta}\right)_v \quad \text{und} \quad \frac{\partial^2 U}{\partial \vartheta^2}$$

negativ.

Auf die Größe von c_v, wie sie aus den Energiedifferenzen der Tab. IV folgen, sei nur hingewiesen, denn es ist genug hervorgehoben, daß der absolute Betrag der U-Größen infolge der Unsicherheit der inneren Verdampfungswärme und der bei der Berechnung auftretenden Summierung der Einzelfehler immerhin um einige Einheiten unsicher sein kann. Bei der Bildung der Energiedifferenzen kommt diese Unsicherheit um so mehr in Betracht, als die Differenz klein ist. Daher kann

---

1) O. Tumlirz, Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. zu Wien IIa. 108. p. 1395—1405. 1899, kommt bei seiner Berechnung der spezifischen Wärmen des überhitzten Wasserdampfes auf die gleiche Folgerung.

Digitized by Google

man nur Näherungswerte erwarten. Aus den Energiedifferenzen bei $v = 650$ ccm erhält man zwischen 260 und 200° C.

$$c_v = 0{,}56,$$

zwischen 200 und 260° C.

$$c_v = 0{,}38.$$

Die letztere Zahl ist fast völlig gleich dem nach der kinetischen Gastheorie berechneten, während die erstere wesentlich größer ist, weil der Dampf bei niederen Temperaturen herangezogenen Volumen noch nicht dem idealen Gaszustande gleich nahe ist, wie bei höherer Überhitzung.

Auch die Größe c_p kann dem Energiediagramm entnommen werden, indem man die Energiedifferenzen zwischen solchen Punkten bildet, in denen nach Tabb. IV und II gleiche Drucke bestehen, und die leicht berechenbare Arbeit hinzuaddiert.

Eine Betrachtung, die der für c_v angestellten analog ist, zeigt dann leicht, daß im wesentlichen c_p das analoge Verhalten wie c_v zeigen muß; also vom größesten Wert, der im Sättigungszustand eintritt, sowohl bei konstant erhaltenem ϑ mit dem Drucke und bei konstant erhaltenem Druck mit der Überhitzung abnehmen muß.

Da die quantitativen Verhältnisse hier nicht weiter interessieren, sei nicht näher darauf eingegangen, sondern nur die Bedeutung des qualitativen Ergebnisses, daß c_v des Wasserdampfes Volumen und Temperaturfunktion ist, für die Theorie der Zustandsgleichung behandelt.

5. Wir wissen, daß eine Zustandsgleichung

$$p = f(\vartheta\, v) \tag{1}$$

bestehen muß, welche den Druck als eindeutige Funktion der hier als Unabhängige gewählten Parameter ϑ und v darstellt. Ebenso ist aber auch die Energie einer Substanz eine eindeutige Funktion der Parameter v, ϑ oder es besteht eine Gleichung

$$U = F(\vartheta\, v). \tag{2}$$

Beide Funktionen sind nicht unabhängig voneinander, sondern

Digitized by Google

durch die dem zweiten Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie entspringende Gleichung

$$\left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_\vartheta = \vartheta \cdot \frac{\partial p}{\partial \vartheta} - p \tag{3}$$

miteinander in Beziehung gesetzt.

Die Zustandsgleichung inkohärenter Substanzen, der Gase, ist uns bekannt und daher bietet es auch keine Schwierigkeit, die Energiegleichung aufzustellen.

Dagegen ist es bisher nicht gelungen, für kohärente Substanzen — Dämpfe und Flüssigkeiten — in die allgemeine Form der von van der Waals geschaffenen Zustandsgleichung

$$p = \frac{R\vartheta}{v - b} - \pi \tag{4}$$

die speziellen Annahmen für die Volumenkorrektion b und den Kohäsionsdruck π so einzuführen, daß nicht nur eine qualitative, sondern auch quantitative Übereinstimmung mit den Beobachtungen erreicht wird.

Insbesondere tritt der Mangel an Übereinstimmung hervor, wenn man die Folgerungen der Annahmen von van der Waals, daß b und π zwar Volumenfunktionen, aber beide unabhängig von ϑ sind, mit der an der Hand der Beobachtungen ausgeführten Berechnung der Energieisothermen vergleicht.

Denn bei diesen Annahmen folgt:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial \vartheta}\right)_v = \frac{R}{v - b}, \tag{5}$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_\vartheta = \vartheta \left(\frac{\partial p}{\partial \vartheta}\right)_v - p = \pi, \tag{6}$$

$$\frac{\partial}{\partial \vartheta}\left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_\vartheta = \frac{\partial}{\partial v}\left(\frac{\partial U}{\partial \vartheta}\right)_v = \frac{\partial c_v}{\partial v} = 0, \tag{7}$$

$$\varrho = \int_v^{v_0} \left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_\vartheta \cdot dv = \int_{v_1}^{v_0} \pi \, . \, dv, \tag{8}$$

$$c_p - c_v = \vartheta \left(\frac{\partial p}{\partial \vartheta}\right)_v \cdot \left(\frac{dv}{\partial \vartheta}\right)_p = (p + \pi)\left(\frac{\partial v}{\partial \vartheta}\right)_p. \tag{9}$$

Gleichung (5) verlangt, daß der Spannungskoeffizient bei gegebenem Volumen unabhängig von ϑ sei; er ist gar nicht beeinflußt von der Kohäsion; der gleiche für kohärente Sub-

Digitized by Google

stanzen, wie für nicht kohärente Gase, deren Molekeln aber als raumerfüllende Körper aufgefaßt sind.

Die Beobachtungen von Ramsay und Young zeigen in Tab. IV, daß die Folgerung (5) nicht erfüllt ist; denn sie ergeben, daß $(\partial p/\partial \vartheta)$ mit ϑ abnimmt, und wollte man auch bei der ersten Annäherung von Ramsay und Young stehen bleiben und in jeder Isochore mit Ausschluß der der Sättigung nahen Temperaturen einen konstanten Mittelwert für $(\partial p/\partial \vartheta)_v$ einführen, so müßte dieser wesentlich größer angenommen werden als der in Tab. IV nach $(\partial p/\partial \vartheta)_v = R/v - b$ für inkohärente Gase berechnete, und man müßte daher so große Werte für b annehmen, daß sie völlig außerhalb des Bereiches jeder theoretischen Rechtfertigung lägen.

Nach Gleichung (6) müßte weiter die Energieänderung direkt gleich dem Kohäsionsdruck sein, also auch die Gleichung der Energieisotherme durch die Hypothese für letzteren gegeben sein und da dieser von van der Waals unabhängig von ϑ nur abhängig von v angenommen wird, müßten die Energieisothermen in ihrem ganzen Verlaufe einander parallel sein. Das Uv-Diagramm zeigt, daß dies nicht der Fall ist, sondern daß die U-Isothermen erst bei sehr großem v diese Bedingung erfüllen. Und damit ist dann auch die Gleichung (7), welche bei gegebener Temperatur c_v als unabhängig von v verlangt, nicht erfüllt; c_v hat durchaus nicht den gleichen Wert im flüssigen Zustand, wie im Zustand gesättigten oder weit verdünnten Dampfes.

Endlich wissen wir, daß es auch gar nicht gelingt, die Gleichung (8) mit Hilfe der van der Waalsschen Annahme zu erfüllen.

Es erscheint hiernach unerläßlich, wenn man die Form der Zustandsgleichung (4) von van der Waals beibehält, in ihr, wie es schon Clausius tat, den Kohäsionsdruck als Temperaturfunktion aufzufassen. Dann treten sofort an Stelle der Gleichungen (5) bis (9) die folgenden:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial \vartheta}\right)_v = \frac{R}{v-b} - \left(\frac{\partial \pi}{\partial \vartheta}\right)_v, \tag{5a}$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_\vartheta = \vartheta \cdot \frac{\partial p}{\partial \vartheta} - p = \pi - \vartheta \cdot \left(\frac{\partial \pi}{\partial \vartheta}\right)_v, \tag{6a}$$

Digitized by Google

$$(7a) \qquad \frac{\partial}{\partial \vartheta}\left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_\vartheta = \frac{\partial \sigma_v}{\partial v} = -\vartheta \cdot \frac{\partial^2 \pi}{\partial \vartheta^2},$$

$$(8a) \qquad \varrho = \int_{v_1}^{v_2}\left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_\vartheta \cdot dv = \int_{v_1}^{v_2} \pi . dv - \vartheta \int_{v_1}^{v_2}\left(\frac{\partial \pi}{\partial \vartheta}\right)_v dv,$$

$$(9a) \qquad c_p - c_v = \vartheta \cdot \left(\frac{\partial p}{\partial \vartheta}\right)_v \cdot \left(\frac{dv}{d\vartheta}\right)_p = \left(p + \pi - \vartheta \cdot \frac{\partial \pi}{\partial \vartheta}\right) \cdot \left(\frac{dv}{d\vartheta}\right)_p.$$

Da der Spannungskoeffizient kohärenter Substanzen stets größer als der der inkohärenten $R/v - b$ ist, muß nach (5a) $(\partial \pi/\partial \vartheta)_v$ negativ sein, oder der Kohäsionsdruck im allgemeinen mit steigender Temperatur abnehmen. Die einzige Ausnahme bildet flüssiges Wasser unter 4° C.[1]); hier wächst der Kohäsionsdruck mit der Temperatur, $(\partial \pi/\partial \vartheta)_v$ muß positiv und größer als $R/v - b$ sein. Von dieser Ausnahme abgesehen, ist $(\partial \pi/\partial \vartheta)_v$ negativ, also auch $(\partial U/\partial v)_\vartheta$ stets positiv, die Gesamtenergie wächst mit dem Volumen, wie es die U-Isothermen des Diagramms zeigen. Da aber der Spannungskoeffizient im Dampfzustand mit steigender Temperatur abnimmt und sich dem der inkohärenten Gase nähert, muß $\partial^2 \pi/\partial \vartheta^2$ positiv sein und damit ist auch durch Gleichung (7a) das Ergebnis der Berechnung erfüllt, daß c_v mit dem Volumen abnimmt. Eine Annahme in der Clausiusschen Form für den Kohäsionsdruck — umgekehrt proportional ϑ — würde sich den Beobachtungen besser anpassen lassen.

Es scheint aber wenig Erfolg zu versprechen, irgend einen Ausdruck für den Kohäsionsdruck, der die gekennzeichnete Abhängigkeit von der Temperatur besitzt, zu bilden und seine Konsequenzen für die Energieisothermen zu verfolgen; denn wenn man die klare mechanische Vorstellung, welche van der Waals seiner Hypothese über den Kohäsionsdruck gab, verläßt, kann man kaum erwarten, durch komplizierte der kinetischen Gastheorie entlehnte Vorstellungen zur richtigen Fassung dessen, was wir unter dem Kohäsionsdruck zu verstehen haben, geführt zu werden. Vielmehr erscheint es rationeller, durch energetische Betrachtungen unterstützt, nach der Gleichung der Energieisotherme zu suchen; denn die Energiefunktion ist

1) Vgl. hierzu W. Voigt, Thermodynamik 1. p. 224—225. 1903.

Digitized by Google

vielleicht die einfachere, der Kohäsionsdruck die kompliziertere. Aus diesen Überlegungen habe ich die hier gegebene Berechnung der Energieisothermen des Wassers nach den Beobachtungen ausgeführt; wenn ich noch nicht an den Versuch gehe, eine Gleichung für die U-Isothermen zu bilden, so geschieht dies erstens, weil für eine solche der Verlauf der U-Isothermen in der Nähe der kritischen Temperatur von wesentlicher Bedeutung sein wird, und diese kennen wir für Wasser nicht, für CO_2 würde die Berechnung möglich sein. Zweitens aber hat sich noch die Folgerung ergeben, daß c_v auch bei konstantem Volumen mit der Überhitzung abnimmt. Die naheliegende Annahme, daß die innermolekulare Energie ein mit steigender Temperatur sich ändernder Betrag der Energie der Schwerpunktsbewegung der Molekeln sei, könnte aber nicht ohne Rückwirkung auf die Gleichung der Energieisothermen bleiben.

Ich glaube deshalb noch von einer mathematischen Darstellung der U-Isothermen absehen zu sollen, begnüge mich vielmehr mit der tabellarischen bez. graphischen und der Hervorhebung der wichtigsten aus ihr sich ergebenden Folgerungen.

Hannover, Kgl. Techn. Hochschule, März 1905.

(Eingegangen 3. März 1905.)

Digitized by Google

6. *Über eine allgemeine und hervorragend empfindliche Methode zur spektralen qualitativen Elementaranalyse von Gasgemischen;*[1] *von J. E. Lilienfeld.*

§ 1. Die spektrale Untersuchung des von dem positiven Teile der Glimmentladung in einer Geisslerröhre ausgestrahlten Lichtes kann als die gebräuchlichste Methode zur Bestimmung der qualitativen Zusammensetzung eines Gasgemisches bezeichnet werden. Trotzdem wird diese Methode in vielen praktisch hervorragend wichtigen Fällen recht unempfindlich. Schon Secchi[2]) machte darauf aufmerksam, daß der Sauerstoff der Luft auf dem angegebenen Wege nicht zu finden sei. E. Wiedemann[3]) fand, daß die Dämpfe des auf 200° erhitzten Quecksilbers das Auftreten des Wasserstoff- und Stickstoffspektrums, selbst bei Anwesenheit großer Mengen dieser Gase, verhindert. Collie und Ramsay[4]) zeigten die besondere Unzulänglichkeit der spektralanalytischen Methoden für den Nachweis der Edelgase. Diese und andere ähnliche Tatsachen[5]) ließen es als wünschenswert erscheinen, eine Entladungsform aufzusuchen, welche unabhängig von der Zusammensetzung eines Gasgemisches die einzelnen Komponenten desselben mit möglichst bedeutender und gleichmäßiger Empfindlichkeit erkennen ließe. Ich wurde von Hrn. Geheimrat Prof. E. Warburg aufgefordert, in diesem Sinne die für spektralanalytische Zwecke verwendeten elektrischen Entladungsbedingungen zu ändern, mit dem besonderen Hinweis, es würde wahrscheinlich diejenige Form der Entladung den Anforderungen am besten genügen, welche die Bandenspektren möglichst schwach, die

1) Vgl. Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. zu Berlin, 28. Juli 1904, sowie die Berliner Dissertation.

2) P. Secchi, Compt. rend. **70.** p. 79—84. 1876.

3) E. Wiedemann, Wied. Ann. **5.** p. 500—524. 1878.

4) C. Collie and W. Ramsay, Proc. Roy. Soc. **59.** p. 257—270. 1896.

5) Wegen ausführlicher Literaturangaben vgl. man die Dissert.

Digitized by Google

Linienspektren der Elemente dagegen möglichst lichtstark erscheinen ließe.

A. Praktischer Teil.

§ 2. Ich benutzte als *Pumpe* eine einfache Töplersche Luftpumpe, zur Druckmessung für Drucke über 0,8 mm ein U-förmiges Quecksilbermanometer, für Drucke darunter ein McLeodsches Manometer. Dies gestattete mir, wenig Helium enthaltende Gemische von bekannter Zusammensetzung herzustellen, indem ein geringerer Druck von He mit dem McLeodschen und der größere hinzukommende von N oder H mit dem U-förmigen Manometer gemessen wurde.

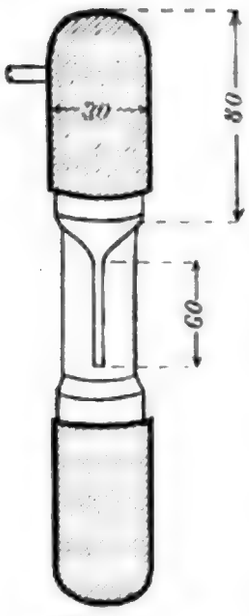


Fig. 1.

§ 3. Die benutzten *Spektralröhren* waren solche mit Außen- oder Innenelektroden, mit Kapillaren von 0,25 bis 3 mm Durchmesser im Lichten, wo in derselben Röhre öfter verschiedene Weiten zusammengeblasen waren. Ganz geringe Kapillarendurchmesser wurden manchmal, um an Lichtstärke zu gewinnen, als Spalt benutzt. Da aber derartige Kapillaren sich als schlecht haltbar erwiesen, wurde den Röhren mit Außenelektroden die in Fig. 1 gezeichnete Form mit eingeschmolzener Kapillare gegeben[1]); dieselben bewährten sich denn auch vortrefflich.

§ 4. *Helium* wurde so dargestellt[2]), daß das zunächst wenige Minuten lang geglühte Cleveitpulver mit Kaliumbichromat innig gemengt, darauf die Mischung in einem Hartglasrohr zusammengesintert, und das entstehende Gas über vorher zur Glut gebrachtes Kupferoxyd geleitet wurde, worauf es mit Natronkalk und Phosphorsäureanhydrid längere Zeit in Berührung blieb und schließlich in den Beobachtungsraum hineingelassen wurde. Selbstverständlich wurde der Apparat, noch bevor das He entwickelt wurde, sorgfältig geglüht und ausgepumpt. So entstand ein ziemlich reines Gas, in welchem

1) Die Röhren waren von der Firma R. Burger & Cie. Berlin, Chausseestraße 2 E geliefert.

2) Nach einer Angabe des Hrn. Kreusler.

Digitized by Google

das Spektrum des Stickstoffs und Wasserstoffs nur noch ganz schwach zu sehen war, trotzdem die Empfindlichkeit gerade dieser Beimischungen für Spektraluntersuchungen ja allgemein bekannt ist.

Stickstoff wurde aus einem Gefäß zugelassen, welches an die Vorrichtung angeblasen war. Er wurde auf chemischem Wege (aus Ammoniumchlorid und Kaliumnitrit unter Zusatz von Kaliumbichromat) gewonnen und über glühendes, reduziertes Kupfernetz geleitet.

Wasserstoff wurde vermittelst Diffusion durch einen in Bleiglas eingeschmolzenen Platinzylinder[1]) aus einer Wasserstoffflamme erhalten, und zwar bis zu einem Drucke von etwa 2 mm. Dieses Verfahren liefert besonders reines Gas. *Quecksilberdämpfe* wurden aus chemisch reinem Quecksilber in Saletschen[2]) Röhren (mit Außenelektroden) durch Erwärmen des Quecksilbers in den weiten Teilen der Röhren vermittelst konstant siedender Bäder erhalten. Da die Kapillare durch den elektrischen Strom in der Regel auf eine dem Schmelzpunkte des Glases so nahe kommende Temperatur erhitzt wurde, als es wegen der Haltbarkeit der Röhren zulässig erschien, war dabei das Hinüberdestillieren des Quecksilbers in die Kapillare ausgeschlossen.

§ 5. Es wurden im allgemeinen zwei *Induktoren* benutzt: Ein großer Ruhmkorffscher, welcher mit einem Wehneltunterbrecher und dem Strom der Zentrale von 110 Volt unter Vorschaltung eines Widerstandes von 2—5 Ohm betrieben wurde; die meisten Versuche wurden aber auch mit einem kleinen Induktor, mit 8 Volt an den Klemmen der Primärspule, einem Desprez- oder auch einem einfachen Federunterbrecher wiederholt, um die Wirksamkeit der einzelnen Methoden auch bei einfacheren Hilfsmitteln festzustellen.

Die *Funkenstrecke* ließ die Funken zwischen zwei Kugeln von etwa 2 cm Durchmesser in der Luft überspringen.

Als *Selbstinduktion* wurde eine aus 3 mm dickem Kupferdraht

---

1) P. Villard (Compt. rend. **136.** p. 14. 1898) erhitzte zu diesem Zwecke den Platinzylinder mit einer Bunsenflamme. Eine Wasserstoffflamme arbeitet schneller und liefert auch höheren Partialdruck.

2) G. Salet, Ann. de chim. et phys. **28.** p. 20. 1873.

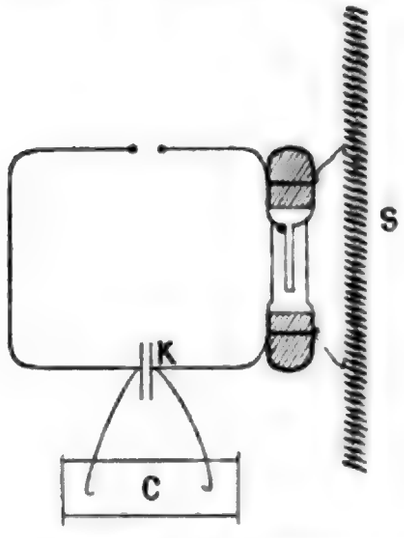
Digitized by Google

gewundene, im Lichten 3 cm breite und 20 Windungen pro 15 cm Länge enthaltende Kupferdrahtspirale angewendet.

§ 6. Als *Spektralapparate* benutzte ich ein kleines Spektrometer mit einem Rutherfordprisma und daneben einen großen Kirchhoffschen Apparat mit *fünf* Rutherfordprismen. Photographische Aufnahmen wurden zunächst mit einem mir von Hrn. Kreusler überlassenen kleinen Spektrographen, die endgültigen Bilder aber mit einem von den größeren Spektrographen der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt (Dispersion von *vier* Rutherfordprismen) in dem Gebäude derselben hergestellt. Es sei mir gestattet, an dieser Stelle Hrn. Präsidenten F. Kohlrausch für die gütige Erlaubnis meinen besten Dank auszusprechen. Zu ganz besonderem Danke bin ich ferner Hrn. E. Gehrcke für das liebenswürdige Entgegenkommen und die im weitgehendsten Maße mir bei den Aufnahmen geleistete Hilfe verpflichtet.

B. Eigentliche Untersuchungen.

§ 7. Als typisches Beispiel des Verdrängens des Spektrums eines Gases durch das gleichzeitige Vorhandensein eines anderen Gases in dem Raume, in welchem die Glimmentladung erzeugt wird, wurde das Gemisch von Stickstoff und Helium gewählt. Collie und Ramsay konnten bei niedrigem Drucke (0,64 mm), welcher das Auftreten des He-Spektrums begünstigt, 10 Proz. He gerade noch beobachten; ich konnte es dagegen nicht erreichen, weniger als 20 Proz. He in einem derartigen Gemische mit Sicherheit festzustellen, wenn, wie bei den genannten Autoren, die Elektroden des Geisslerrohres unmittelbar an die Pole des Induktors angelegt wurden. Es gelang mir dagegen viel geringere Mengen He nachzuweisen, indem ich das Spektralrohr parallel der Selbstinduktion eines aus Kapazitäten, einer Funkenstrecke und einer Selbstinduktion bestehenden elektrischen Schwingungskreises schaltete (vgl. Fig. 2). Das von



C Induktor, *K* Kondensator, *S* Selbstinduktion.
Fig. 2.

Digitized by Google

dieser Anordnung gegebene Spektrum war im Gegensatz zu dem von Collie und Ramsay beobachteten Bandenspektrum des Stickstoffs hier das reine Linienspektrum, welches vollkommen bandenfrei war und vom dunklen Hintergrund sich scharf abhob. Was das Auftreten des He-Spektrums anbelangt, so war für den kleinen Induktor bei günstig gewählten Bedingungen die untere Grenze der Sichtbarkeit von D_3 durch 2 Proz. gegeben. Der große Induktor ergab hingegen bedeutend größere Empfindlichkeit, 0,7 Proz. als untere Grenze der deutlichen Sichtbarkeit mit dem lichtschwachen großen, und noch weniger mit dem lichtstärkeren kleinen Spektrometer. Das Auftreten des Linienspektrums bei gleichzeitigem Verschwinden des Bandenspektrums wird hier also in der Tat (vgl. § 1) von einer sehr bedeutenden Steigerung der Empfindlichkeit der spektralen Reaktion begleitet.

Ich muß hier auf eine Erscheinung aufmerksam machen, welche sich besonders bei der Anwendung nicht sehr starker Ströme geltend macht. Bringt man ein Rohr, welches etwa eine Stunde lang außer Betrieb war, wieder zum Leuchten, so erscheinen keineswegs alle Linien des Spektrums auf einmal. Man sieht vielmehr zu Anfang nur die sonst stärksten Linien erscheinen, die schwächeren Linien treten erst im Laufe der Zeit allmählich auf. Ich will die zur Herstellung des endgültigen Aussehens des Spektrums erforderliche Zeit als die den jeweiligen elektrischen Entladungsbedingungen zukommende „Einwirkungszeit“ bezeichnen.

§ 8. Der im folgenden angegebene Gedankengang, welcher mich zu der oben beschriebenen Schaltung führte, wird wohl am geeignetsten sein, darzutun, weshalb dieselbe vor anderen Anordnungen bevorzugt wurde. Es wurde nämlich durch einige Beobachtungen [1]) nahegelegt, zu versuchen, die Reaktionsempfindlichkeit des He dadurch zu steigern, daß den Elektroden des Spektralrohres möglichst große und möglichst schnell schwingende Potentialdifferenzen erteilt und in dem Geisslerrohre selbst möglichst große momentane Stromintensitäten erzeugt werden. Da aber der in der Regel bedeutende Widerstand eines Spektralrohres, wenn dasselbe in einen Stromkreis

1) Dieselben sind eingehend in der Dissertation § 11 und § 12 beschrieben und diskutiert.

Digitized by Google

eingeschaltet ist, dem Entstehen intensiver elektrischer Schwingungen entgegenwirkt, so ist es einleuchtend, daß das sonst gebräuchliche direkte Anlegen des Spektralrohres an zwei Punkte des Stromkreises, zwischen denen die metallische Leitung unterbrochen ist, den beabsichtigten Erfolg, unter Benutzung gegebener Apparate und elektrischer Ströme möglichst intensive elektrische Schwingungen zu erregen, nicht in vollem Maße herbeiführen würde. Nun ist das tunlich vollständigste Ausnutzen der vorhandenen Hilfsmittel besonders dann geboten, wenn man nicht mächtige Induktoren und Stromstärken, und, was Hand in Hand damit geht, sehr große Kapazitäten verwenden kann, sondern auf einfachere Hilfsmittel beschränkt ist, da ja die Durchführbarkeit einer Untersuchung mit einfachen Hilfsmitteln jedenfalls praktisch von großer Wichtigkeit ist. Die oben beschriebene Schaltung genügt nun dieser Forderung: Denn es ist leicht einzusehen, daß hier der Widerstand des Spektralrohres auf die elektrischen Schwingungen im Schwingungskreise nicht stark dämpfend einwirken kann — es steht daher dem Eintreten starker elektrischer Oszillationen kein besonderes Hindernis im Wege.

Im engen Zusammenhange damit steht der weitere Vorzug der Methode, Röhren mit Außenelektroden benutzen zu können, ohne durch ihren großen Widerstand irgendwie gegen die Geisslerröhren einen Nachteil herbeizuführen, ein Vorzug, der wegen der großen und unkontrollierbaren Einflüsse der inneren Elektroden auf die Zusammensetzung und den Druck des Gases nicht hoch genug geschätzt werden kann.

§ 9. Was nun die günstigsten elektrischen Bedingungen anbelangt, so ist zunächst betreffend den Schwingungskreis zu bemerken, daß es von Vorteil ist, denselben mit breiten Kupferbändern zu schalten, und der Selbstinduktion einen möglichst geringen Ohmschen Widerstand zu geben. Genaueres über die Kapazitäten und Funkenlängen wird bei Gelegenheit der Zusammenstellung der Resultate angegeben werden. Übrigens variieren ihre günstigsten Werte je nach dem Gang des Unterbrechers, der Größe des Induktors und der Spannung an den Klemmen der Primärspule, und stimmen erklärlicherweise mit denjenigen überein, welche die intensivsten elektrischen Schwingungen geben. Ebenso leicht ist es einzusehen, daß bei

Digitized by Google

reduzierten Hilfsmitteln mehr Sorgfalt auf die Wahl obiger Bestandteile zu verwenden ist, als bei Anwendung bedeutender Ströme und Spannungen. Ganz besonders gilt das von der Wahl der Größe der Selbstinduktion, welche bei der Benutzung eines kleinen Induktors eine gewisse Grenze nicht überschreiten darf, während für starke Ströme von einem gewissen Werte aufwärts in einem großen Intervalle diese Größe ziemlich ohne Einfluß auf die Erscheinungen bleibt.

§ 10. Der Druck im Saletschen Rohre ist zwischen 3 und 5 mm bei dieser Anordnung am günstigsten. Man kann jedoch mit der starken Entladung auch bei 30 mm und darüber recht gute Resultate erzielen, während die Entladung des kleinen Induktors bei nicht allzu hohem Druck merklich besser wirkt. Im allgemeinen wird man, je stärker die verfügbare Entladung, desto höher den günstigsten Druck finden.

Ähnliches gilt von den Kapillaren: Man wähle sie recht eng, 0,2—0,3 mm im Durchmesser für schwache Stromstärken und entspreshend breiter, 0,7—1 mm, für starke Entladungen.

§ 11. Alles in diesem Abschnitt bisher Gesagte bezieht sich auf das Stickstoff–Heliumgemisch, behält aber volle Gültigkeit auch für andere Gasgemenge. Die interessanteste, sich darbietende Aufgabe war zu untersuchen, ob und inwiefern das Argon, welches sonst nach Collie & Ramsay mit Stickstoff gemischt, erst bei Anwesenheit von 37 Proz. Ar sichtbar wird, direkt in atmosphärischer Luft nachweisbar wäre, welche 0,933 Volumprozente davon enthält. Nachdem ich mich vergewissert hatte, daß in dem vermittels meiner Anordnung erzeugten Luftspektrum nach Ablauf der Einwirkungszeit (§ 7), welche hier wegen der relativen Lichtschwäche der Ar-Linien eine besonders auffallende Rolle spielen, tatsächlich Argon-Linien sichtbar waren, wurde das Argonspektrum eines von Goetze in Leipzig bezogenen, sehr reines Gas enthaltenden Rohres zusammen mit dem Luftspektrum aufgenommen, indem das Ar-Spektrum durch dieselbe Entladung wie das der Luft hervorgerufen wurde. Ich legte nämlich um das Argonrohr Außenelektroden, um den schädlichen Einfluß der in dasselbe eingeschmolzenen inneren Elektroden möglichst zu vermeiden, und verband dieselben mittels ganz dünner Drähte mit den Belägen des Luftrohres, und zwar war die Anordnung eine der-

Digitized by Google

artige, daß das Luftrohr dem Spalte des Spektrographen parallel, das Argonrohr quer dazu angebracht wurde.

Nachdem die Linien des Argonrohres in einer kurzen Zeit hinreichend auf die Platte eingewirkt hatten (die Expositionszeit wechselte je nach dem spektralen Gebiete), wurde dasselbe vorsichtig entfernt und das Luftrohrspektrum entsprechend lange für sich photographiert. Es wurden so mehrere Aufnahmen gemacht, die von der Wellenlänge 517 bis an die Grenze des Ultravioletten reichte. Eine nachherige Prüfung der Spektrogramme ergab, daß das Spektrum des Argonrohres fast ausschließlich Argonlinien enthielt, mit Ausnahme ganz geringfügiger Andeutungen von Wasserstofflinien. Und zwar waren es Ar-Linien, die in dem Crookesschen[1]) „blauen" Argonspektrum verzeichnet sind. Es fehlten dabei nur diejenigen Linien, die bei Crookes als dem roten und blauen Ar-Spektrum gemeinschaftlich, in dem roten Spektrum mit größerer Intensität angegeben sind als im blauen. Alle Argonlinien, 25 an der Zahl, fanden sich im Luftspektrum wieder, mit Ausnahme einer ganz schwachen (506,5 $\mu\mu$). Das Luftspektrum entsprach sonst angenähert dem von Plücker bestimmten, in allen spektralanalytischen Tabellen wiedergegebenen Linienspektrum bis auf wenige Linien, die mit bekannten nicht identifiziert werden konnten. Es mag von Interesse sein, daß alle die vielen Aufnahmen mit demselben Luftrohre (dessen Konstruktion § 6 angegeben ist) von 4 mm Druck und 0,7 mm Kapillarendurchmesser ausgeführt wurden, und daß trotz der großen Inanspruchnahme dasselbe zu Ende der Untersuchungen nicht die geringste Veränderung zeigte.

§ 12. Als letztes wurde das Wiedemannsche Beispiel (l. c.) der Quecksilber–Stickstoff- und Quecksilber–Wasserstoffmischung untersucht. Aus den Wiedemannschen Angaben ist zu entnehmen, daß, falls zu Stickstoff unter dem Partialdrucke von etwa 2 mm ein Partialdruck des Quecksilbers von der Größe von 4—5 mm hinzutritt, vom Stickstoffspektrum nichts mehr zu sehen ist. Ich fand in einer Geisslerröhre eine Bestätigung dessen, indem bei 1,26 mm[2]) Hg-Partialdruck

1) W. Crookes, Phil. Trans. 1895, A (die Zeichnung der beiden Argonspektren: Taf. 3).

2) Siedepunkt einer gesättigten $NaNO_3$-Lösung = 115° C.

Digitized by Google

Stickstoff unter 0,6 mm Partialdruck und ebenso H nicht mehr zu sehen waren. Benutzte ich aber ein Saletsches Rohr mit Schwingungskreis, so beobachtete ich vor allem die auffallende Tatsache, daß das beim direkten Anlegen der Pole des Induktors an die Elektroden im wesentlichen durch drei Linien (547,09, 435,8 $\mu\mu$ und die Doppellinie 579,0, 567,8 $\mu\mu$) charakterisierte Glimmentladungsspektrum, sowie intensive Schwingungen eintraten, sich in das überaus linienreiche Funkenspektrum des Quecksilbers verwandelte. Ferner erschienen auch die Stickstofflinien und die rote Wasserstofflinie H, sogar wenn der Druck in diesen Gasen auf 0,01 bis 0,02 mm vor dem Erwärmen des Quecksilbers reduziert worden war. Sämtliche Linien dieser Spektren verschwanden erst, wenn sich in der Kapillare Quecksilber oder Quecksilberoxyd ansammelte, über dessen Entstehen auch E. Wiedemann klagt. Dadurch werden nämlich genauere Angaben über den Hg-Partialdruck vereitelt.

§ 13. Ich will zum Schluß dieses Teiles der Arbeit in einer Tabelle meine Ergebnisse über die Empfindlichkeit spektraler Reaktionen mit denen anderer Autoren zusammenstellen, wobei ich nochmals ausdrücklich bemerke, daß ich immer die *deutliche* Sichtbarkeit im Auge habe, während sonst, z. B. bei Collie und Ramsay, das *eben noch Sichtbare* als Grenze angegeben wird.

Geringste sichtbare Menge von	Collie und Ramsay	E. Wiedemann	Vorliegende Arbeit	Bemerkungen
He in N	10 %	—	0,7 %	Ich beobachtete mit der Schaltung von Collie und Ramsay 20 % als das Minimum von He
Ar in N	37 %	—	0,932 (in Luft)	Ar sehr deutlich sichtbar, daher wahrscheinlich noch nicht das Minimum
N in Hg	—	etwa 30 %	0,7 %	Ungenaue Angaben infolge der Quecksilberoxydbildung, daher eher zu große Zahlen
H in Hg	—	etwa 30 %	0,7 %	

Der Druck bei diesen Versuchen variierte zwischen 3 und 5 mm Quecksilber, der Kapillarendurchmesser im Lichten betrug 0,5 bis 0,7 mm.

Digitized by Google

Die oben angegebenen Zahlen entsprechen dem großen Induktor, etwa 25 Windungen der Selbstinduktionsspule, 20 bis 25 mm Länge der Funkenstrecke (näheres über diese Apparate und Bestandteile des Schwingungskreises vgl. § 5) und drei in einer Kaskadenschaltung verbundenen Leydener Flaschen von 4 mm Wandstärke, 25 cm Durchmesser und 40 cm Belegungshöhe (vom Boden der Flasche bis zum oberen Rand der Belegung gemessen).

Allgemeine Betrachtungen.

Die Frage, weshalb bei der Glimmentladung durch ein Gemisch zweier Gase A und A' die Anwesenheit des Gases A' die Lichtemission des Gases A zurückdrängen kann, ist öfters diskutiert worden, so z. B. von E. Wiedemann[1]), Collie und Ramsay[2]), Lewis[3]) und Stark.[4]) Eine nähere Erörterung der von diesen Autoren entwickelten Anschauungen habe ich in meiner Dissertation gegeben, dazu aber auch eine von diesen verschiedene Ansicht, welche ich mir selbst gebildet habe und hier darzulegen mir erlaube. Sie beruht auf der Annahme, daß die leuchtenden Partikel die Ionen sind und daß die Ionisierung des Gases A' die des Gases A zurückdrängen kann aus ähnlichen Gründen, aus welchen die Dissoziation eines Elektrolyten durch die gleichzeitige Anwesenheit eines anderen herabgesetzt werden kann.

Auf das Gemisch der Gase A und A', von denen in undissoziiertem Zustand N- bez. N'-Molekeln vorhanden seien, wirke ein ionisierendes Agens ein. Die Anzahl der von A und A' erzeugten Ionen sei n bez. n', so daß die Zahl der positiven Ionen von A n_+, die der negativen n_-, wo $n_+ = n_- = n$ ist. Sei zunächst A allein vorhanden; im Gleichgewichtszustand ist die Zahl der pro Sekunde gebildeten Ionen, welche $c(N - n)$ gesetzt werde, wo c ein von dem ionisierenden Agens abhängiger, für chemisch verschiedene Gase verschiedener Faktor ist, *gleich* der Zahl der pro Sekunde durch Wieder-

1) E. Wiedemann, Wied. Ann. 5. p. 500—524. 1878.
2) C. Collie u. W. Ramsay, Proc. Roy. Soc. 59. p. 257—270. 1896.
3) P. Lewis, Wied. Ann. 69. p. 398—425. 1899.
4) J. Stark, Ann. d. Phys. 14. p. 506. 1904.

Digitized by Google

vereinigung zerstörten, also gleich $a \cdot n_+ \cdot n_-$, wo a eine andere Konstante ist,

$$a \cdot n_+ \cdot n_- = c(N - n),$$

oder

$$a \cdot n^2 = c \cdot (N - n);$$

anders geschrieben

$$n^2 = C(N - n).$$

Ist nun das Gas A' mit vorhanden, so würde dieses die Ionisation von A nicht beeinflussen, wenn die aus A' entstehenden Ionen von den aus A gebildeten verschieden wären. Ich nehme aber in Übereinstimmung mit den neueren Anschauungen an, daß das negative Ion, solange es nicht an neutrale Moleküle angelagert ist, also etwa bei niedrigem Drucke, in allen Gasen das negative freie Elektron ist. Unter dieser Annahme erhält man, wenn A und A' zugleich vorhanden sind, die Gleichungen

$$n_+ \cdot (n_- + n'_-) = C \cdot (N - n),$$
$$n'_+ \cdot (n_- + n'_-) = C' \cdot (N' - n'),$$

oder

$$n \cdot (n + n') = C \cdot (N - n),$$
$$n' \cdot (n + n') = C' \cdot (N' - n').$$

Es sei nun A ein in kleiner Menge vorhandenes, unter dem Einfluß des gegebenen ionisierenden Agens schwer dissoziierendes Gas, die Anzahl der dissoziierten Molekeln desselben, je nachdem es allein vorhanden, oder mit dem stark dissoziierenden Gas A' gemischt ist, n bez. n_1, so hat man

$$n^2 = C \cdot (N - n),$$
$$n_1 (n_1 + n') = C(N - n_1).$$

Ist n und n_1 gegen N, sowie n_1 gegen n' zu vernachlässigen, so ist

$$n^2 = n_1 \cdot n',$$

$$n_1 = n \cdot \frac{n}{n'},$$

so daß, wenn n' groß gegen n, n_1 ein verschwindend kleiner Bruchteil von n wird: Mit anderen Worten, die Anwesenheit von A' drängt die Dissoziation und hiermit die Lichtemission von A zurück.

Digitized by Google

Dies ist nun der Fall für Argon (A) und Stickstoff (A'), wenn der Stickstoff stark, Argon dagegen schwach dissoziiert wird. Ohne weiteres ist es klar, daß umgekehrt die Dissoziation des Stickstoffs durch das Argon alsdann nur wenig beeinflußt wird.

Im Falle des Stickstoff–Heliumgemisches stößt die Voraussetzung, daß das Helium schwach, Stickstoff dagegen stark dissoziiert wird, anscheinend auf einen Widerspruch, da He bekanntlich sehr gut leitet und man daher vermuten kann, daß Helium ein leicht zu dissoziierendes Gas sei. Man muß aber beachten, daß die Beweglichkeit der Ionen auf die Leitfähigkeit eines Gases ebenfalls von großem Einfluß ist; daher ist wohl die vorgetragene Anschauung, obgleich der weiteren Prüfung noch sehr bedürftig, doch nicht ohne weiteres von der Hand zu weisen. Die Steigerung der Reaktionsempfindlichkeit bei der Benutzung der in vorliegender Arbeit beschriebenen Schaltung läßt sich dadurch erklären, daß das ionisierende Agens hier eine besonders große Intensität besitzt, daß also die Konstante C einen bedeutenden Wert erhält.

Es sei mir zum Schlusse gestattet, Hrn. Geh.-Rat Prof. E. Warburg für die Anregung zu dieser Arbeit und das den einzelnen Untersuchungen entgegengebrachte Interesse meinen wärmsten Dank auszusprechen.

Berlin, Physik. Inst. d. Univ., 4. März 1905.

(Eingegangen 6. März 1905.)

Digitized by Google

7. *Über durch galvanische Zerstäubung hergestellte Eisenspiegel;* *von Victor Biernacki.*

Es ist eine schon längst bekannte Tatsache, daß ein durch den galvanischen Strom zum Glühen gebrachter Platindraht zerstäubt. Viele Forscher haben die galvanische Zerstäubung der Platin-, sowie auch Palladium-, Rhodium- und Iridiumdrähte untersucht.[1]) Es zeigte sich, daß die den Draht umgebende Atmosphäre von Einfluß ist. So z. B. im Sauerstoff geht die Zerstäubung am schnellsten vor sich; sie findet aber auch im Wasserstoff und im Vakuum statt. Hierher gehört die Zerstäubung der Kohlenfäden in Glühlampen. Wahrscheinlich haben wir hier mit einem der Zerstäubung der Kathoden in den Crookeschen Röhren ganz analogen Vorgang zu tun.[2]) Von dem glühenden Drahte fliehen die Partikelchen (Elektronen?) gewissermaßen in Kathodenstrahlen, deren Geschwindigkeit aber kleiner als in Crookesschen Röhren ist.[3]) Somit ist die sogenannte Edisonsche Erscheinung in den Glühlampen leicht erklärbar. A. Kundt[4]) benutzte die galvanische Zerstäubung zur Bereitung auf Glasplatten der Platinprismen, mit Hilfe deren er die Brechungsexponenten des Platins bestimmt hat. Die Zerstäubung geht ziemlich schnell nur bei hohen, der Weißglut entsprechenden Temperaturen vor sich. Deshalb vielleicht sind bisher fast ausschließlich nur die Platinmetalle in dieser Hinsicht untersucht. Reines Eisen schmilzt bei ca. 1600° C., läßt sich also bis zur Weißglut ohne zu

1) A. Berliner, Wied. Ann. **33.** p. 289. 1888; W. Stewart, Wied. Ann. **66.** p. 88. 1898; F. Emmich, Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. zu Wien **101.** p. 88. 1892; G. Aeckerlein, Ann. d. Phys. **12.** p. 535. 1903; L. Holborn, F. Hemring u. L. Austin, Wissensch. Abhandl. der Physik-Techn. Reichsanstalt **4.** p. 85. 1904.

2) J. Elster u. H. Geitel, Wied. Ann. **31.** p. 109. 1887.

3) Vgl. J. Stark, Elektrotechn. Zeitschr. **21.** p. 151. 1900; J. J. Thomson, Conduction of electricity through gases 1903. p. 164.

4) A. Kundt, Wied. Ann. **34.** p. 473. 1888.

Digitized by Google

schmelzen erhitzen. Man kann deshalb auch ziemlich schnelle galvanische Zerstäubung des Eisens erwarten. Will man durch dieses Verfahren Eisenniederschläge bekommen, so muß das Glühen in einer sauerstofffreien Atmosphäre oder im Vakuum erfolgen. Da man aus einigen Versuchen von G. Aeckerlein[1]) schließen kann, daß die Zerstäubung im Vakuum schneller als im Wasserstoff erfolgt, so habe ich in meinen Versuchen die Zerstäubung des Eisens im Vakuum benutzt.

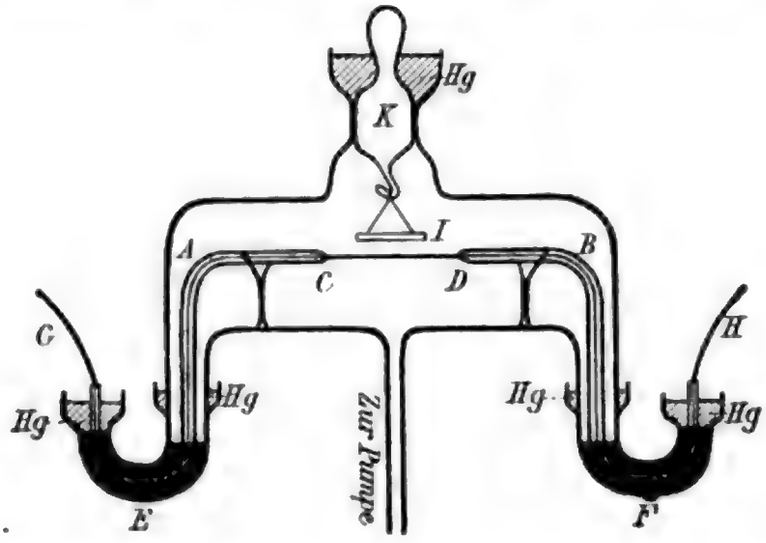
Die Herstellung der Eisenspiegel nach dieser Methode scheint einfacher als die galvanoplastische Abscheidung, welche A. Kundt benutzte[2]), und sicherer als die Zerstäubung durch Kathodenstrahlen (A. Kundt[3]), Dessau[4]) und andere) zu sein. Die galvanoplastische Methode verlangt Platinspiegel (als Unterlage), deren Herstellung ziemlich schwierig ist; bei der Zerstäubung durch die Kathodenstrahlen muß man sehr sorgfältig jede Spur des Sauerstoffs vermeiden, sonst tritt die Oxydation ein. Selbst Platin oxydiert dabei. Schon Plücker[5]) bemerkte braune Platinoxydspiegel auf der inneren Wandung der Spektralröhren, die mit Platinelektroden versehen waren; er machte auch darauf aufmerksam, daß das Sauerstoffspektrum in solchen Röhren mit der Zeit immer schwächer wird. In der Röhre, in welcher man die Zerstäubung durch Kathodenstrahlen einstellen will, kann man den Druck nicht beliebig klein machen, sonst findet überhaupt keine Entladung durch die Röhre statt. Im Raume, wo der Metalldraht galvanisch zerstäubt wird, kann der Druck beliebig klein sein. Man kann außerdem diesen Raum vor dem Auspumpen sorgfältig, z. B. mit Wasserstoff, auswaschen. Folglich kann man vollständig jede Spur des Sauerstoffs leicht entfernen. Die Herstellung der Eisenspiegel ist somit leicht und sicher, und bei genügend hohem Glühgrade geht der ganze Vorgang viel schneller als man im voraus denken konnte.

Die Herstellungsart der Eisenspiegel nach der beschriebenen Methode ist recht einfach. Die Figur zeigt den Apparat,

1) G. Aeckerlein, l. c.
2) A. Kundt, Wied. Ann. **23.** p. 228. 1884.
3) A. Kundt, Wied. Ann. **27.** p. 59. 1886.
4) B. Dessau, Wied. Ann. **29.** p. 353. 1886.
5) J. Plücker, Pogg. Ann. **105.** p. 67. 1858.

Digitized by Google

welchen ich benutzt habe. *A B* ist ein Eisenstreifen, welcher in der Mitte (*C D*) auf einer Länge von ca. 4 cm eine Breite von ungefähr 1 mm und 0,2 mm Dicke hat. Die breiten Streifenenden sind mittels Kautschukkolophoniumkitt in ziemlich lange angeschliffene Seitenröhren *E* und *F* eingekittet. An die freien Enden sind die Kupferdrähte *G H* angelötet, womit der zu zerstäubende Streifen *C D* mit der Stromquelle verbunden wird. Die gut gereinigte Glasplatte[1]) *J* ist am unteren Ende des eingeschliffenen Glasstopfens *K* angehängt. Das beschriebene Glasrohr war mit der automatisch wirkenden Quecksilberluftpumpe nach Raps, welche mit dem McLeodschen Manometer versehen ist, verbunden. Nachdem die Luft im Apparat stark verdünnt ist (bis zu tausendstel Millimetern), schließt



man den Strom; man reguliert seine Stärke so, daß der mittlere Streifen *C D* hellrot glüht. Glüht der Streifen zu hell, so schmilzt er schnell durch; dadurch bekommt man gewöhnlich matte Spiegel, auf welchen man unter dem Mikroskop kleine glänzende, erstarrte Eisentropfen sehen kann.

Die so erhaltenen Eisenniederschläge zeichnen sich besonders durch ihren Metallglanz auf der Unterfläche (der Glasseite zugekehrten), sowie auf der Oberfläche aus. Die mit diesen Eisenniederschlägen bedeckten geschliffenen Spiegelglasplatten geben auf beiden Seiten gleich gute Spiegelbilder der Skala. Allerdings muß die zu belegende Platte während

1) Ich habe auch einige Eisenspiegel auf Glimmer- sowie Celluloidplättchen hergestellt.

Digitized by Google

des Bestäubens nicht zu nahe an dem Eisenstreifen *C D* (Figur) hängen; sonst bekommt man nicht genug ebenen Beschlag (d. h. einen Doppelkeil, dessen Kante parallel dem zerstäubenden Streifen liegt). Die Niederschläge behalten lange Zeit ihre guten Spiegeleigenschaften, wie es scheint, nahezu unveränderlich. Bei mikroskopischer Untersuchung (die durchsichtigen im durchgehenden, die undurchsichtigen im reflektierten Lichte) zeigen sich diese Niederschläge ganz kohärent, im Gegenteil zu den Niederschlägen, die M. Toepler[1]) und in letzter Zeit Ferd. Braun[2]) durch Zerstäubung eines Platindrahtes vermittelst Entladung Leydener Batterie erhalten haben.

Die durch galvanische Zerstäubung erzeugten Eisenniederschläge besitzen einen sehr hohen remanenten Magnetismus. Durch Wägung der Platten vor und nach Bestäubung kann man die Massen der Niederschläge bestimmen. Man bestimmt die Schwingungsdauer der magnetisierten bestäubten Platten. Das Trägheitsmoment kann man leicht aus den Dimensionen und der Masse berechnen. Die Horizontalkomponente des Erdmagnetismus war bekannt. Man kann aus diesen Daten das magnetische Moment berechnen, welches durch die Masse des Niederschlages dividiert, seine spezifische (remanente) Magnetisierung gibt. Obgleich besonders wegen der kleinen Massen der Niederschläge der wahrscheinliche Fehler jeder einzelnen Messung ziemlich groß war, kann man doch aus den von mir erhaltenen Resultaten gewisse sichere Schlüsse wenigstens über die Ordnung der gesuchten spezifischen remanenten Magnetisierung ziehen.

Die Niederschläge magnetisieren sich, und zwar ziemlich stark schon während der Bestäubung in dem magnetischen Felde der Erde und des zerstäubenden Stromes. Bringt man sie in ein starkes Magnetfeld (von ungefähr 5000 C.G.S.) eines Elektromagneten, so werden sie bis zur Sättigung magnetisiert. Ich gebe hier die Werte der spezifischen (remanenten) Magnetisierung einiger von mir untersuchten, bis zur Sättigung magnetisierten Eisenspiegel:

93—50—54—62—70—70 (C.G.S.)
Im Mittel: 67 ± 7 (C.G.S.).

1) M. Toepler, Wied. Ann. **65.** p. 873. 1898.
2) F. Braun, Ann. d. Phys. **16.** p. 1. 1905.

Digitized by Google

Solche spezifische (remanente) Magnetisierung ist sehr groß. Bedenkt man nur, daß in guten konstanten Stahlmagneten die spezifische Magnetisierung nicht größer als ca. 40 (C.G.S.) ist, und nur in langen dünnen Stahlspitzen kann man sie bis ungefähr 100 (C.G.S.) steigern.

Die spezifische remanente Magnetisierung des zerstäubten Eisens[1]) war sehr klein. So z. B. nach der Einwirkung eines kräftigen Magnetfeldes (von ungefähr 10000 C.G.S.) auf eine kreisrunde Platte (15 mm Durchmesser) von diesem Eisenbleche zeigte sie eine remanente spezifische Magnetisierung von nur 0,1 C.G.S. Nach einmaligem freien Fall aus ungefähr 1 m Höhe blieb die spezifische Magnetisierung dieser Platte nur ca. 0,01 C.G.S. gleich. Eine Abnahme der Magnetisierung durch die Erschütterungen konnte ich bei den untersuchten Eisenspiegeln nicht konstatieren. Selbst nach einigen Monaten blieb die (remanente) Magnetisierung unverändert.[2])

Es unterscheiden sich also in dieser Hinsicht unsere Eisenniederschläge stark von dem Eisen, durch deren Zerstäubung sie entstanden sind. Durch ihren großen remanenten Magnetismus sind sie mehr dem Stahle oder noch mehr dem Magneteisensteine ähnlich. Es ist ja bekannt, daß der Magneteisenstein, der natürliche oder künstlich hergestellte, den größten remanenten Magnetismus besitzt.[3])

Man kann daher vermuten, daß unsere Niederschläge aus Eisenoxyden bestehen. Somit kann man sich leicht den hohen spezifischen remanenten Magnetismus und die schwere Oxydierbarkeit derselben an der Luft erklären. Dagegen widerspricht die Tatsache, daß sie sich in Schwefel- oder in Salzsäure mit Entwickelung des Wasserstoffs vollständig lösen. In Kupfervitriollösung (oder noch besser in Kupferoxydulchloridlösung) bedecken sie sich mit Kupfer. Daraus kann man schließen, daß, wenn wir in unseren Niederschlägen ein Gemisch von Eisen und Eisenoxyden haben, so doch die Menge der Oxyde darin nur sehr klein sein kann. Allerdings ist es bekannt,

---

1) Bezogen als chemisch reines Eisen „pro analysi“ in Blechform von E. Merck in Darmstadt.

2) Allerdings waren während dieser Zeit die Eisenspiegel ohne äußere magnetische Beeinflussung.

3) G. Wiedemann, Elektrizität (2. Aufl.) 3. p. 624.

Digitized by Google

daß auch das elektrolytisch abgeschiedene Eisen hohen remanenten Magnetismus besitzt.

Die genannten Eigenschaften der durch galvanische Zerstäubung hergestellten Eisenspiegel gestatten, sie gleichzeitig als Magnete und Spiegel, und zwar beliebig leichte in der Galvanometertechnik anzuwenden, anstatt der schweren geschliffenen Stahlspiegel.

Ich verglich photometrisch diese Eisenspiegel mit Silberspiegeln. Das Reflexionsvermögen dieser Spiegel auf der Oberfläche der Eisenseite (guter, reiner, undurchsichtiger Exemplare auf geschliffenem Spiegelglase) für weißes Licht zeigte sich von ungefähr 62 Proz. des Reflexionsvermögens der Silberspiegel, was ca. 57 Proz. absoluten Reflexionsvermögens entspricht, welches gut mit den Resultaten, die H. Rubens[1]) und P. Drude[2]) für geschliffene Eisenspiegel erhielten, übereinstimmt.

Dieses vorzügliche Reflexionsvermögen meiner Spiegel ließ die Vermutung nahe liegen, daß man sie zur Bestimmung der optischen Konstanten des Eisens nach der Reflexionsmethode benutzen kann. Obgleich P. Drude nach dieser Methode sehr genau die optischen Konstanten einer ganzen Reihe Metalle bestimmt hat, indem er das Schleifen und Polieren ohne Erzeugung von schädlichen Oberflächenschichten erlernte, so ist es doch sehr interessant, die optischen Konstanten eines Metallspiegels zu bestimmen, dessen Hochglanz ohne fremde Poliermittel erreicht ist. Außerdem ist die Kenntnis der Brechungsexponenten unserer Niederschläge für Strahlen verschiedener Gattung deshalb wichtig, weil man daraus endgültig schließen kann, ob wir es mit reinem Eisen oder mit seinen Oxyden zu tun haben. Die Dispersion des Eisens ist nämlich anomal, während die Eisenoxyde normale Dispersion besitzen. So fand z. B. A. Kundt[3]) für Eisen:

$$n_{\text{rot}} = 1{,}81, \quad n_{\text{blau}} = 1{,}52$$

und für Eisenoxyd:

$$n_{\text{rot}} = 1{,}78, \quad n_{\text{blau}} = 2{,}36.$$

1) H. Rubens, Wied. Ann. **37.** p. 265. 1889.
2) P. Drude, Wied. Ann. **39.** p. 481. 1890.
3) A. Kundt, Wied. Ann. **34.** p. 469. 1888.

Digitized by Google

Die Brechungsexponenten bestimmte ich nach der bekannten Methode der Untersuchung der elliptischen Polarisation durch Reflexion von dem zu untersuchenden Spiegel geradlinig polarisierter Strahlen.[1]) Die Beobachtungen waren bei rotem und blauem Lichte ausgeführt. Für die Beobachtungen im Rot gingen die Strahlen einer „intensiven" (250 Kerzen) Nernstschen Lampe durch rotes Glas; die mittlere Wellenlänge der somit erhaltenen roten Strahlen war gleich ca. 0,63 μ. Für die Beobachtungen im Blau gingen die Strahlen durch ein blaues Glas und ein Gefäß mit mehr oder minder konzentrierter Lösung von Kupferoxydammoniak; die mittlere Wellenlänge der somit erhaltenen Strahlen war gleich ca. 0,43 μ.

Zur Bestimmung der relativen Phasendifferenz diente ein Babinetscher Kompensator. Seine Konstante in Umdrehungen der Trommelschraube war:

für das benutzte rote Licht	5,30
„ „ gelbe Na-Licht	4,73
„ „ „ blaue Licht	3,52—3,75

je nach der Konzentration der Kupferoxydammoniaklösung.

Die Empfindlichkeit meines Kompensators war, wie man aus diesen Zahlen sehen kann, recht klein. Außerdem kann überhaupt der Babinetsche Kompensator in seiner gewöhnlichen Gestalt (mit der Reihe dunkler und heller Streifen im Gesichtsfelde) bei der Reflexionsmethode keine genauen Werte der optischen Konstanten geben. Doch kann man aus den von mir erhaltenen Resultaten unzweideutige Schlüsse ziehen.

Zur Untersuchung benutzte ich nur ganz reine, frei von Rissen und Flecken, undurchsichtige, auf ganzer Oberfläche (Eisenfläche) gleichmäßig spiegelnde, auf Spiegelglasplatten hergestellte Eisenspiegel.

Im folgenden gebe ich die von mir erhaltenen Werte der Brechungsexponenten für rotes und blaues Licht.

1) Näheres darüber vgl. P. Drude, Wied. Ann. **34.** p. 489. 1888; **36.** p. 532. 1889.

Digitized by Google

n_{rot} =	n_{blau} =
2,19	1,84
2,52	1,85
2,49	2,14
2,24	1,78
2,35	1,91
2,21	1,79

Im Mittel: $n_{rot} = 2{,}33 \pm 0{,}06$,
$n_{blau} = 1{,}89 \pm 0{,}05$.

Es ist also für unsere Eisenspiegel $n_{rot} > n_{blau}$. Daraus folgt übereinstimmend mit dem schon oben Angeführten, daß die Beimischung von Oxyden in den untersuchten Niederschlägen nur klein sein kann.

Ich hoffe in nächster Zeit mit vollkommeneren optischen Mitteln die optischen Konstanten der beschriebenen Eisenspiegel genauer bestimmen zu können.

Warschau, Physik. Laboratorium des Polytechn. Institutes,
März 1905.

(Eingegangen 9. März 1905.)

Digitized by Google

8. *Einige neue Erscheinungen, welche durch Radiumbromid auf der photographischen Platte veranlaßt werden;* *von Josef Petri.*

Vor kurzer Zeit stellte ich Versuche mit Radium an, deren Resultate mir interessant genug erscheinen, um sie allgemein bekannt zu geben.

Drei Münzen: ein Fünfzigpfennigstück, ein Fünfpfennigstück und ein Einpfennigstück lagen dicht aneinander, jedoch ohne sich zu berühren, auf einer photographischen Platte; letztere war eine doppelt dick gegossene Schleußnerplatte in Einzelpackung, welche bekanntlich von vorzüglicher Empfindlichkeit ist. Vier Stahlmagnete, deren unterster ca. $1^1/_2$ cm von der nächsten Münze entfernt war, wurden mit den Nordpolen aufeinander gelegt und zwar so, daß der auf einem Magnetstab aufliegende zweite Magnet gegen den ersten um ca. 2 mm nach den Münzen hin verschoben war und so fort, so daß die vier Magnete umgekehrt treppenförmig aufeinander lagen. Dicht am Rande des obersten Magneten befand sich eine Kapsel mit 10 mg Radiumbromid, mit den äußersten Rändern auf zwei Querbrettchen, die einen breiten Spalt bildeten, aufliegend. Die Entfernung der strahlenden Substanz von den Münzen betrug ca. $3^1/_2$ cm.

Nach einer Expositionszeit von einer Stunde wurde die photographische Platte entwickelt und lieferte das Bild, welches Fig. 1 darstellt. *Dasselbe zeigt besondere Erscheinungen, welche bei Bestrahlungen von Münzen u. a. durch Radiumbromid noch nicht beobachtet worden sind:* an dem Magnetende ist an der Stelle, welche dem Silberstück am nächsten lag, ein dunkle

Digitized by Google

Spitze sichtbar, von der Nickel- zur Kupfermünze hat sich eine Brücke gebildet, und an den sich am nächsten befindlichen Stellen der Silber- und Kupferstücke einerseits und der Silber- und Nickelstücke andererseits zeigen sich deutlich wahrnehmbare Ausbuchtungen.

Aus dem Bestreben, diese Erscheinungen zu erklären, resultierten diese beiden Fragen:

1. Ist der Zustand der Münzen geändert worden, und wodurch?

2. Wodurch wurden die Spitze bei dem Magneten und die Brücke nebst den Ausbuchtungen bei den Münzen veranlaßt?

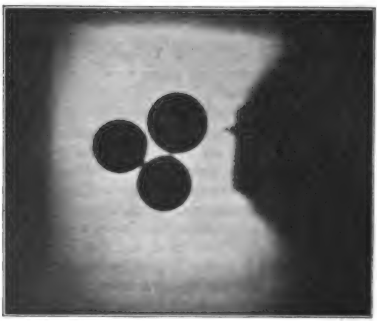


Fig. 1.

Zur Klarstellung der Vorgänge wurde u. a. der erstererwähnte Versuch wiederholt und darauf geachtet, daß die einzelnen Teile sich genau in derselben Lage befanden wie vorher. Es wurde jedoch, wie in Fig. 2 demonstriert ist, nicht die geringste Abnormalität bemerkt. Induzierte Elektrizität konnte nicht vorhanden sein, noch hatte der Stahlmagnet den Zustand der Metallstücke verändert.

Weitere Betrachtungen führten zu der Annahme, daß

Digitized by Google

Thermoströme entstanden sein müßten, und zwar dadurch, daß durch einen Körper zwischen der Kupfer- und Silbermünze

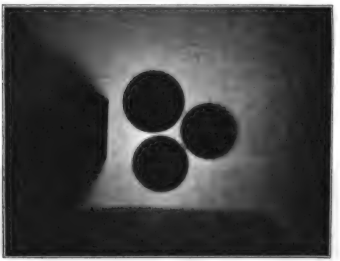


Fig. 2.

eine Verbindung der beiden Metalle geschaffen und diese Stelle von den vom Radiumbromid ausgehenden Wärmestrahlen ge-

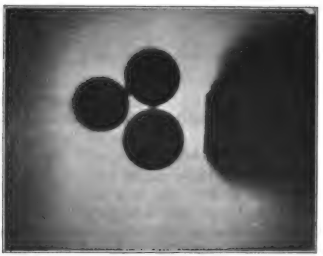


Fig. 3.

troffen worden war. Auf Grund dieser Überzeugung stellte ich eine Reihe von Versuchen an, dessen Resultat u. a. Fig. 3

Digitized by Google

zeigt, bei welchem sich die Nickel- und Kupfermünze berührten, während sonst dieselbe Plazierung der einzelnen Stücke stattgefunden hatte; die Expositionszeit war in diesem Falle nur eine halbe Stunde. Wie aus der Fig. 3 ersichtlich ist, sind bei den Münzen kleine Ausbuchtungen wahrzunehmen; daß diese nicht größer sind, lag an der Kürze der Expositionszeit, so daß der Einfluß der strahlenden Substanz geringer als vorher war.

Ein weiterer Versuch (Fig. 4), bei welchem den Münzen noch ein Stück Eisen hinzugefügt, und bei dem ca. $^5/_4$ Stunden

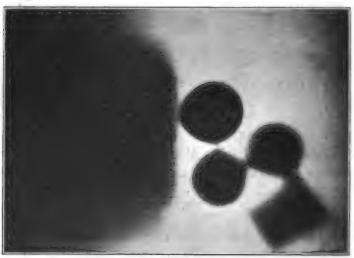


Fig. 4.

exponiert worden war, zeigt deutlich, daß die obigen Erörterungen richtig waren. Ein weiterer Beweis dafür geht noch aus dieser Figur hervor: wenn auch die Metalle nicht chemisch rein und ihre Entfernungen von einander etwas verschieden waren, so ist doch gut zu erkennen, daß an der Berührungsstelle des Eisens mit dem Nickel die Wirkung des thermoelektrischen Stromes am stärksten war, während sie zwischen Nickel und Kupfer, die in diesem Falle auch in Berührung standen, viel geringer war, eine Tatsache, die durchaus der Stellung entspricht, welche diese Metalle in der bekannten Reihe der Metalle hinsichtlich ihres thermoelektrischen Verhaltens einnehmen.

Digitized by Google

Was die zweite wichtigere Frage nach der Ursache dieser Schattenbilder betrifft, so lag zunächst der Gedanke nahe, daß kleine Metallstückchen oder andere Körper an den entsprechenden Stellen gesammelt und photographiert worden sein könnten; jedoch die Tatsache, daß sowohl die Unterlage, wie die Magnete und die Münzen relativ rein waren, und daß die späteren Versuche unter möglichster Vermeidung jeder Verunreinigung vorgenommen worden waren, beweist, daß von fremden Körpern keine Abnormalitäten hervorgerufen werden konnten.

Es konnte sich nur um eine Abbildung von Strahlen handeln.

Fig. 5.

Auffallend ist die Erscheinung, daß bei der Fig. 5, — wo die Münzen sich alle berührten, aber sonst unter denselben Bedingungen als früher den Einwirkungen des Radiumbromids ausgesetzt waren, mit der Ausnahme, daß nunmehr die Magnete fehlten, — eine Ausbuchtung oder anderes nicht zu bemerken ist, obgleich auch hier anzunehmen ist, daß Thermoströme erzeugt worden waren. (Wenn von dem Nickel- zum Kupferstück oder an anderer Stelle ein Übergang zu sein scheint, so ist diese Erscheinung auf Schattenwirkung zurückzuführen, da sich die strahlende Substanz nicht direkt über den Be-

Digitized by Google

rührungsstellen, sondern ein wenig rechts von denselben befand.)

Zur Klarstellung der Erscheinungen sind die verschiedenen Eigenschaften der einzelnen vom Radium ausgesandten Strahlen zu berücksichtigen: die α-Strahlen sind positiv geladene Korpuskeln, die β-Strahlen sind negative Ionen, während die γ-Strahlen Ätherschwingungen sind. Dann lassen sich die in Fig. 1 u. a. demonstrierten Abnormalitäten so erklären, daß die α- und β-Strahlen voneinander getrennt worden waren, und daß dort, wo durch die Einwirkung der Magnete und Thermoströme stärkere Kraftfelder entstanden, die *einzelnen* Strahlengruppen hingezogen und so stark zusammengedrängt worden waren, daß sie mit Hülfe der γ-Strahlen auf der photographischen Platte fixiert werden konnten.

Zur Begründung dieser Behauptungen wurde versucht, bei Vermeidung der Thermoströme durch Magnete und Metallstücke allein (Fig. 2), durch Magnete allein und durch Magnete und ein einziges Metallstück, oder durch stromdurchflossene Metalle, aber ohne Magnete (Fig. 5) Schattenbilder auf der photographischen Platte zu erzeugen, aber alle diese Bemühungen waren ganz ohne Erfolg.

Diese negativen Beweise wie die früheren positiven Gründe mußten zu dem Schlusse führen, *daß nur bei gleichzeitigem Vorhandensein der magnetischen Einwirkungen und der thermoelektrischen Ströme die beobachteten Erscheinungen auftreten können, und daß letztere darin ihre Ursache haben, daß die Strahlenarten einzeln in entsprechenden Kraftfeldern so dicht gedrängt vereinigt werden, daß sie ein Schattenbild auf der photographischen Platte hervorrufen können.*

Hierfür spricht auch noch weiter die Fig. 5: es mochte hier die eine Strahlengruppe, da sie nicht abgelenkt war, ein so großes Zusammendrängen der anderen Strahlengruppe, wie es zu deren Wiedergabe auf der photographischen Platte nötig ist, verhindert haben; andererseits kann sehr wohl angenommen werden, daß die erste Gruppe von Strahlen bei Anwendung des Magneten, — obwohl sie infolge nicht genügender Dichte, (die dadurch veranlaßt sein konnte, daß die Magnete, die erst ausreichten, schwächer geworden und keine stärkeren benutzt

Digitized by Google

worden waren), in den Fig. 3 und 4 nicht abgebildet worden waren, — durch den Magneten von der zweiten Strahlengruppe getrennt worden und so ihr störender Einfluß bei der Zusammendrängung dieser beseitigt worden ist.

Die im Vorliegenden vom Verfasser ausgesprochenen Behauptungen sind auf ihre Richtigkeit hin zu begründen versucht worden. Die volle Klarstellung dieser Vorgänge wird weiteren Versuchen vorbehalten bleiben müssen.

(Eingegangen 6. März 1905.)

9. *Bemerkung zur Elektrooptik der Metalle; von Max Reinganum.*

Die folgende Betrachtung versucht, mit möglichst wenig eingehenden Hypothesen etwas über Zahl und Masse der Elektronen in Metallen auszusagen aus der Schwingungszeit, bei der die gewöhnlichen Maxwellschen Gleichungen beginnen zu versagen.

Wir schätzen die Periode, bis zu der für Metalle die Leitfähigkeit die normale ist, aus den Versuchen von Hagen und Rubens [1]) über das Reflexionsvermögen im ultraroten Gebiete der Metalle.

Da die Verfasser ihr Material schon in diesem Sinne geordnet haben, so kann die Diskussion desselben kurz gefaßt werden. Wie aus der Tabelle p. 884 der Arbeit hervorgeht, ist die aus der Maxwellschen Theorie folgende Beziehung $(100 - R)\sqrt{\lambda\,\sigma} = \text{konst.}$ (R das Reflexionsvermögen, λ die Wellenlänge, σ die Leitfähigkeit) bis 4 μ ziemlich gut erfüllt, wenn man die Mittelwerte über alle untersuchten Metalle bildet. Doch sind für 4 μ die Abweichungen vom Mittelwert schon beträchtlich, von ca. 10 μ ab bleiben die mittleren Abweichungen unter 10 Proz.

10 μ kann daher wohl, wenn es allein auf die Größenordnung ankommt, als Grenze gesetzt werden, bis zu der die Leitfähigkeit der Metalle die normale ist. Es entspricht dies der Periode $3{,}33 \cdot 10^{-14}$ sec oder der Dauer einer Kraftwirkung $1{,}67 \cdot 10^{-14}$ sec in einer Richtung. Die Elektronentheorie bietet nun ebenfalls ein Mittel, diese Zeit abzuschätzen.

1) E. Hagen u. H. Rubens, Ann. d. Phys. 11. p. 873—901. 1903.

Digitized by Google

Wirkt eine periodische elektrische Kraft, so wird die Leitfähigkeit nicht mehr die normale sein, wenn die *Zeitdauer der einzelnen Kraftrichtungen vergleichbar wird mit der Zeit zwischen zwei Stößen der den Strom übermittelnden Elektronen.* Die mittlere Stoßzeit τ derselben muß daher in der Größenordnung durch die oben bestimmte Grenzzeit gegeben sein.

Die Elektronentheorie liefert[1]):

$$\sigma = \tfrac{1}{3} \frac{l}{u} \frac{e^2 N}{m}, \tag{1}$$

wenn l die mittlere Weglänge, u die mittlere Geschwindigkeit, e die Ladung, m die Masse und N die Anzahl der Elektronen pro Volumeneinheit bedeutet, oder

$$\sigma = \tfrac{1}{3} \tau \frac{e^2 N}{m}.$$

Die oben bestimmte Grenzzeit tritt daher unmittelbar in die Formel ein.

Für Kupfer ist σ bei 18^0 $39{,}2 . 10^{-5}$. Es berechnet sich daher $e^2 N/m$ in elektromagnetischen Einheiten zu $47{,}04 . 10^9$.

Daß dieser Wert mit dem aus den Dispersionstheorien folgenden in der Größenordnung übereinstimmt, geht aus folgender Rechnung hervor.

Setzen wir für e/m den Wert von Kathodenstrahlen $1{,}86 . 10^7$ ein, so wird eN gleich $2{,}53 . 10^3$ Einh.

Nimmt man andererseits an, daß auf jedes Grammatom Kupfer eine Ladung kommt von der Größe, die ein einwertiges Grammion bei der Elektrolyse mit sich führt, so ergibt sich, wenn die Dichte des Kupfers 8,8 gesetzt wird, die Elektrizitätsmenge eines Vorzeichens pro Volumeneinheit zu $1{,}34 . 10^3$, also in Übereinstimmung der Größenordnung mit dem gefundenen Wert. Damit ist Übereinstimmung mit den Disper-

---

1) Z. B. aus Gleichung (18) bei P. Drude, Ann. d. Phys. 1. p. 576. 1900, zur Elektronentheorie der Metalle, zu erhalten, wenn man daselbst für αT den Wert nach p. 572 einsetzt und nur eine Elektronengattung beibehält.

Digitized by Google

sionstheorien der Nichtmetalle und der Metalle[1]) vorhanden, die zu derselben Größenordnung führen.

Die Weglänge l erhält man, wenn in (1) der zu dem gewählten e/m nach der Gastheorie zugehörige Wert von u eingesetzt wird. Sie ergibt sich von der Größe $1{,}97 \cdot 10^{-7}$ cm.

Die eingehenderen Theorien werden also durch unsere Betrachtung in ihren Hauptresultaten gestützt.

Straßburg, März 1905.

---

1) P. Drude, Ann. d. Phys. **14.** p. 677—725 u. p. 936—961. *1904.*

(Eingegangen 28. März 1905.)

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

Digitized by Google

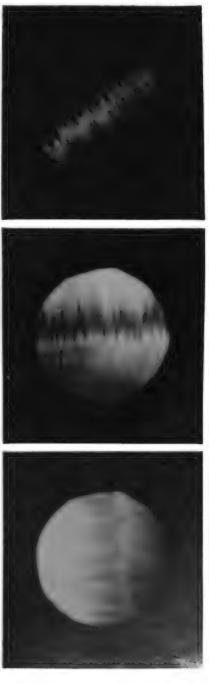


Fig. 1. Fig. 2. Fig. 3.

F. Braun.

Digitized by Google

LIBRARY
OF TH
UNIVERSITY

Digitized by Google

LIBRARY
OF THE
UNIVERSITY
OF

Absz 1 mm = 2 σ, Ord. 1 mm = 2×10^{-7} Amp.

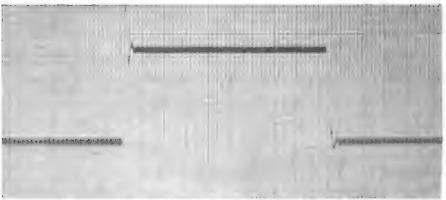


Fig. 1. $T = 0$.

Absz. 1 mm = 2σ, Ord. 1 mm = 2×10^{-7} Amp.

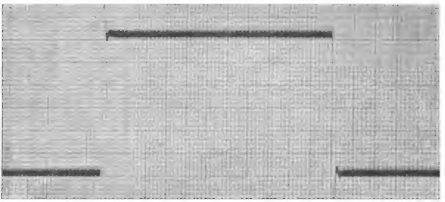
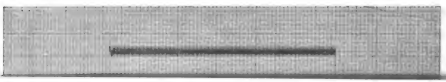
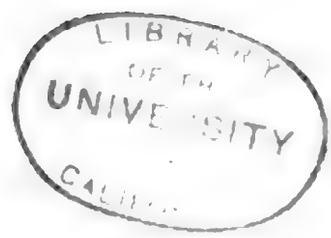


Fig. 4. $T = 0$.



Digitized by Google

Digitized by Google



Digitized by Google

Fig. 1a.

Pinus silvestris
Tangentialer Längsschn.

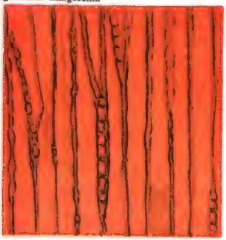
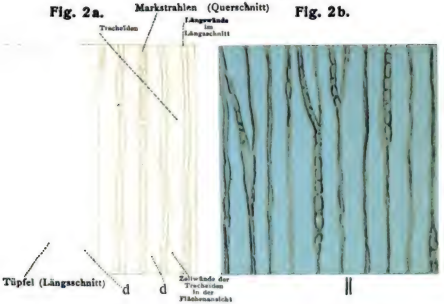


Fig. 1b.

Nesselfaser
Durchgehendes rothes Licht.

Fig. 17.

Die Gitterstructur, se
wie die Fig. e andeut
reflectirten Bilde, we
Schwingungen ⊥ zur
dunkelere bei ϱϱ anf
erst bei etwas geän
deut



Nesselfaser
Reflectirtes rothes Licht.

krecht zu den Fasern,
, tritt erst heraus im
die Mitte hell ist für
Längsrichtung. Die
agende Umgebung tritt
erter Höhe des Tubus
ch auf.

un.

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

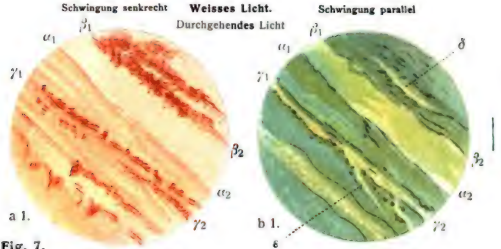


Fig. 7.

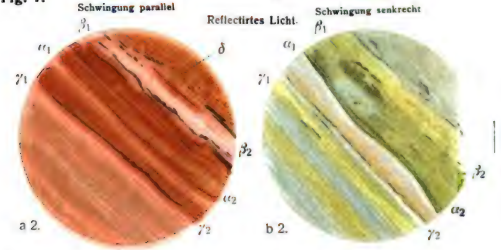
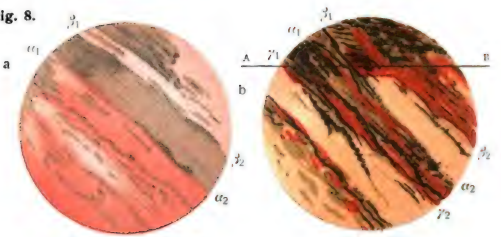


Fig. 8.



v. J. Ambr. Barth, Leipzig.

Digitized by Google

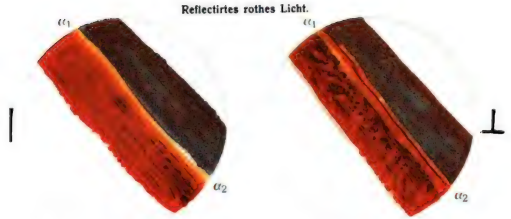


Fig. 9.

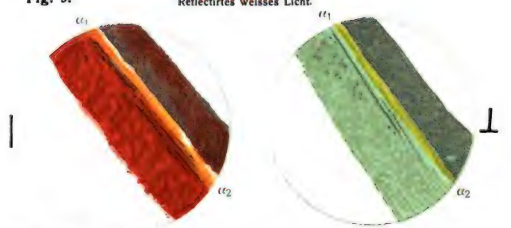
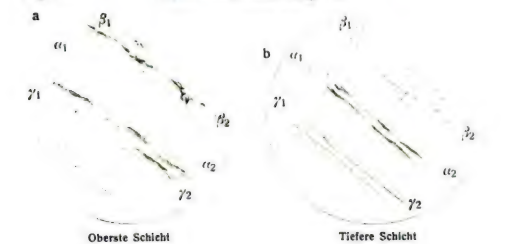
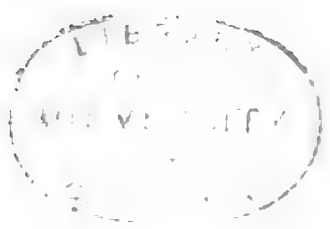


Fig. 10.



aun.



Digitized by Google

LIBRARY
OF THE
UNIVERSITY
OF
CALIFORNIA

Digitized by Google

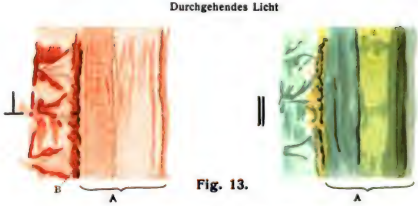
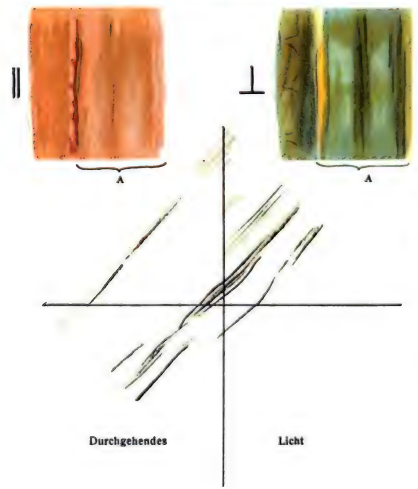


Fig. 13.



Praep.

Fig.

Schwingu
beiden E
parallel de

v. J. Ambr. Barth, Leipzig.

Digitized by Google

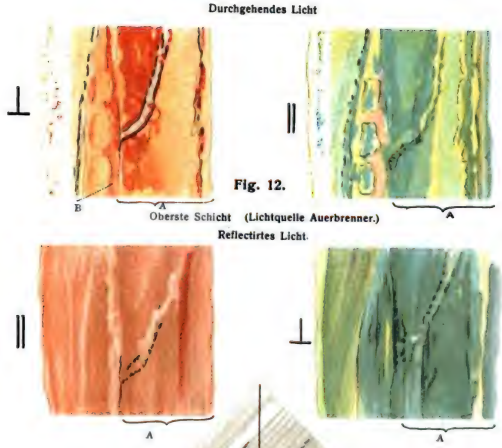
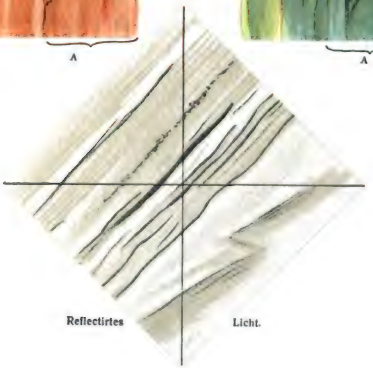


Fig. 12.

A. 3.

14.

gen in
ldern
Fasern.

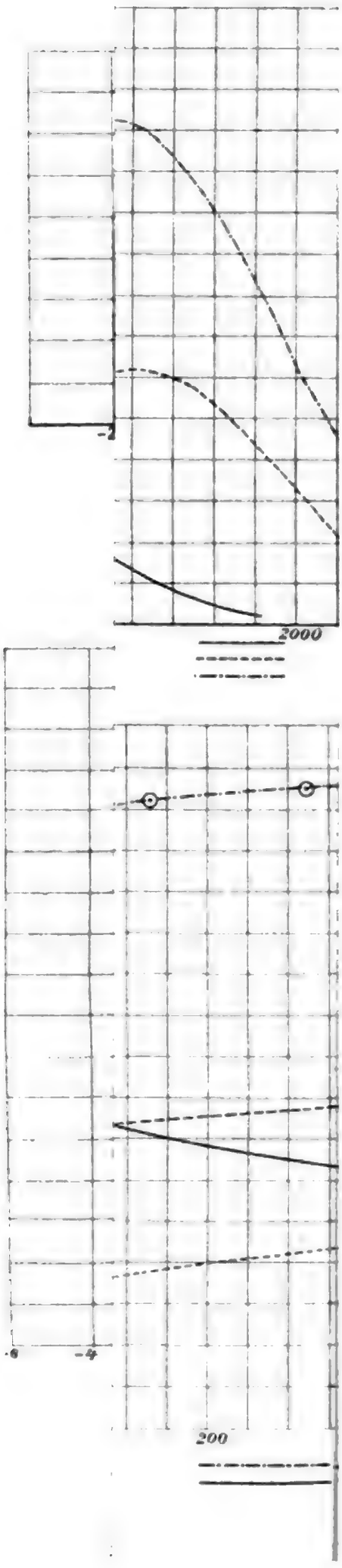


Braun

Digitized by Google

LIBRARY
OF THE
UNIVERSITY
OF
CALIFORNIA

Fig. 3.



UNIV... OF CALIFORNIA

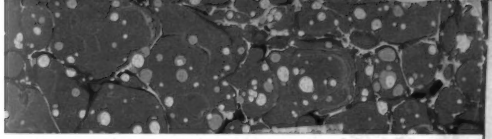
Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google



RETURN TO ⟶ **CIRCULATION DEPARTMENT**
202 Main Library

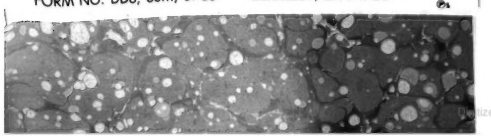
LOAN PERIOD 1	2	3
HOME USE		
4	5	6

ALL BOOKS MAY BE RECALLED AFTER 7 DAYS
1-month loans may be renewed by calling 642-3405
6-month loans may be recharged by bringing books to Circulation Desk
Renewals and recharges may be made 4 days prior to due date

DUE AS STAMPED BELOW

JUN 28 1980
AUTO. DISC.
FEB 26 1992
CIRCULATION
NOV 0 / 1992
DEC 2 1992
REC CIRC NOV 21 1992

UNIVERSITY OF CALIFORNIA, BERKELEY
FORM NO. DD6, 60m, 3/80 BERKELEY, CA 94720



Digitized by Google

C031922154

Annalen

136412

QC
A52
V.321

Digitized by Google